

**Carbenreaktionen mit Oxetan und
Oxetan/Methanol-Gemischen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von

RUDOLF LELGEMANN
aus Essen

Bochum 1988

Carbonverbindungen mit Oxidation und
Oxidation/Methanol-Verbindungen

Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Carbenreaktionen mit Oxetan und
Oxetan/Methanol-Gemischen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von

RUDOLF LELGEMANN
aus Essen

Bochum 1988

Chemischen und physikalischen Eigenschaften von
Gaseis und Gaseisgemischen

DIPLOM
VON
Herrn
Dr. W. Kirmse
an der
Technischen Universität München

VERGLEICH
VON
GASEIS
UND
GASEISGEMISCHEN

Berichterstatter:	Prof. Dr. W. Kirmse
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. W. R. Roth
Tag der mündlichen Prüfung:	28. April 1988

Die dieser Arbeit zugrundeliegenden Experimente wurden in der Zeit von September 1985 bis Oktober 1987 unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. W. Kirmse

am Lehrstuhl für Organische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. Kirmse danke ich herzlich für die Unterstützung und wissenschaftliche Anleitung bei der Durchführung dieser Arbeit.

1	Einleitung	1
2	Einleitung	1
3	Einleitung	1
4	Einleitung	1
5	Einleitung	1
6	Einleitung	1
7	Einleitung	1
8	Einleitung	1
9	Einleitung	1
10	Einleitung	1
11	Einleitung	1
12	Einleitung	1
13	Einleitung	1
14	Einleitung	1
15	Einleitung	1
16	Einleitung	1
17	Einleitung	1
18	Einleitung	1
19	Einleitung	1
20	Einleitung	1
21	Einleitung	1
22	Einleitung	1
23	Einleitung	1
24	Einleitung	1
25	Einleitung	1
26	Einleitung	1
27	Einleitung	1
28	Einleitung	1
29	Einleitung	1
30	Einleitung	1
31	Einleitung	1
32	Einleitung	1
33	Einleitung	1
34	Einleitung	1
35	Einleitung	1
36	Einleitung	1
37	Einleitung	1
38	Einleitung	1
39	Einleitung	1
40	Einleitung	1
41	Einleitung	1
42	Einleitung	1
43	Einleitung	1
44	Einleitung	1
45	Einleitung	1
46	Einleitung	1
47	Einleitung	1
48	Einleitung	1
49	Einleitung	1
50	Einleitung	1
51	Einleitung	1
52	Einleitung	1
53	Einleitung	1
54	Einleitung	1
55	Einleitung	1
56	Einleitung	1
57	Einleitung	1
58	Einleitung	1
59	Einleitung	1
60	Einleitung	1
61	Einleitung	1
62	Einleitung	1
63	Einleitung	1
64	Einleitung	1
65	Einleitung	1
66	Einleitung	1
67	Einleitung	1
68	Einleitung	1
69	Einleitung	1
70	Einleitung	1
71	Einleitung	1
72	Einleitung	1
73	Einleitung	1
74	Einleitung	1
75	Einleitung	1
76	Einleitung	1
77	Einleitung	1
78	Einleitung	1
79	Einleitung	1
80	Einleitung	1
81	Einleitung	1
82	Einleitung	1
83	Einleitung	1
84	Einleitung	1
85	Einleitung	1
86	Einleitung	1
87	Einleitung	1
88	Einleitung	1
89	Einleitung	1
90	Einleitung	1
91	Einleitung	1
92	Einleitung	1
93	Einleitung	1
94	Einleitung	1
95	Einleitung	1
96	Einleitung	1
97	Einleitung	1
98	Einleitung	1
99	Einleitung	1
100	Einleitung	1

Für meine Eltern

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1 Einleitung	1
2 Aufgabenstellung	6
3 Reaktionen und Ergebnisse	
3.1 Cyclohexylidencarben	7
3.1.1 Synthesen	7
3.1.2 Ergebnisse der Reaktionen	8
3.1.3 Diskussion der Ergebnisse	9
3.2 Dimethylvinyliden	14
3.2.1 Synthesen	14
3.2.2 Ergebnisse der Reaktionen	15
3.2.2.1 Erzeugung des Dimethylvinylidens <u>30</u> in Oxetan	15
3.2.2.2 Erzeugung des Dimethylvinylidens <u>30</u> in 2-Methoxypropen/Methanol	17
3.2.2.3. Erzeugung des Dimethylvinylidens <u>30</u> in Di-n-propyl- und Benzylmethylether	18
3.2.2.4 Erzeugung des Dimethylvinylidens <u>30</u> in Allylether	19
3.2.3 Diskussion der Ergebnisse	20
3.2.3.1 Reaktionen von <u>30</u> in Oxetan	20
3.2.3.2 Reaktionen von <u>30</u> in 2-Methoxypropen/Methanol	21
3.2.3.3 Reaktionen von <u>30</u> in Di-n-propylether	23
3.2.3.4 Reaktionen von <u>30</u> in Benzylmethylether	24
3.2.3.5 Reaktionen von <u>30</u> in Allylether	25
3.2.4 Zusammenfassung von 3.1 und 3.2	27
3.3 4-Oxo-2,5-cyclohexadienyliden	28
3.3.1 Synthesen	28
3.3.2 Ergebnisse der Reaktionen	29
3.3.3 Diskussion der Ergebnisse	30

3.4	4,4-Dimethyl-2,5-cyclohexadienyliden	34
3.4.1	Synthesen	34
3.4.2	Ergebnisse der Reaktionen	35
3.4.3	Diskussion der Ergebnisse	36
3.5	3,5-Dimethoxy-4,4-dimethyl-2,5-cyclo- hexenyliden	42
3.5.1	Synthesen	42
3.5.2	Diskussion der Ergebnisse	42
3.6	Diphenylcarben	44
3.6.1	Ergebnisse der Reaktionen	44
3.6.2	Diskussion der Ergebnisse	45
3.7	Erzeugung von Phenyl- und Diphenylcarben aus Diphenyldibrommethan <u>132</u> und Phenyldibrom- methan <u>133</u> durch Umsetzung mit MeLi	50
3.7.1	Synthesen	50
3.7.2	Ergebnisse der Reaktionen	51
3.7.3	Diskussion der Ergebnisse	52
3.8	Fluorenyliden	54
3.8.1	Synthesen	54
3.8.2	Ergebnisse der Reaktionen	54
5.8.3	Diskussion der Ergebnisse	55
3.9	Dicarbomethoxycarben	58
3.9.1	Ergebnisse der Reaktionen	58
3.9.2	Diskussion der Ergebnisse	59
3.10	1,3-Diphenylpropenyliden	64
3.10.1	Synthesen	64
3.10.2	Ergebnisse der Reaktionen	65
3.10.3	Diskussion der Ergebnisse	68
3.11	Versuche zur Darstellung des 1,3-Di- (4-methoxyphenyl)-propenontosylhydrazons	73

3.12	2-Furylcarben	75
3.12.1	Synthesen	75
3.12.2	Ergebnisse der Reaktionen	76
3.12.3	Diskussion der Ergebnisse	77
3.13	2-Furylphenylcarben	80
3.13.1	Synthesen	80
3.13.2	Ergebnisse der Reaktionen	81
3.13.3	Diskussion der Ergebnisse	82
3.14	(2-Hydroxymethylphenyl)-carben	84
3.14.1	Synthesen	84
3.14.2	Ergebnisse der Reaktionen	85
3.14.3	Diskussion der Ergebnisse	86
3.15	3,5-Dichlor-2-oxo-3,5-cyclohexadienyliden	90
3.15.1	Synthesen	90
3.15.2	Ergebnisse der Reaktionen	90
3.15.3	Diskussion der Ergebnisse	91
3.16	2,3,4,5-Tetrachlor-2-oxo- 3,5-cyclohexadienyliden	94
3.16.1	Synthesen	94
3.16.2	Ergebnisse der Reaktionen	95
3.16.3	Diskussion der Ergebnisse	95
3.17	Diskussion der Ergebnisse von 3.14-3.16 im Hinblick auf sterische Faktoren	97
4	Zusammenfassung	100
5	EXPERIMENTELLER TEIL	
5.1	Geräte und Betriebsbedingungen	103
5.2	Allgemeine Versuchsvorschriften	106
5.3.1	Cyclohexylidencarben	109
5.3.1.1	5,5-Pentamethylen-3-nitroso-2-oxazolidon <u>4</u>	109
5.3.1.2	Cyclohexylidenmethyltriflat <u>6</u>	111



5.3.1.3	Desaminierung des Nitrosooxazolidons <u>4</u>	112
5.3.1.4	Umsetzung des Triflats <u>6</u> mit tert.-BuOK in Oxetan	113
5.3.1.5	Umsetzung des Dimethyl-diazomethylphosphornats mit Cyclohexan und tert.-BuOK in Oxetan	114
5.3.1.6.	Darstellung der Vergleichssubstanzen	115
5.3.2	Dimethylvinyliden	120
5.3.2.1	Darstellung von 1-Trimethylsilyl-2-methyl-1-propenyltriflat <u>42</u>	120
5.3.2.2	Umsetzung des Triflats <u>42</u> in Oxetan	123
5.3.2.3	Darstellung von Isobutenylallylether <u>43</u>	124
5.3.2.4	Erzeugung des Dimethylvinylidens <u>30</u> in 2-Methoxypropen/Methanol-Gemischen	125
5.3.2.5	Darstellung der Vergleichssubstanzen zu 5.3.2.4	127
5.3.2.6	Erzeugung des Dimethylvinylidens <u>30</u> in Di-n-propylether	133
5.3.2.7	Darstellung der Vergleichssubstanzen zu 5.3.2.6	134
5.3.2.8	Erzeugung des Dimethylvinylidens <u>30</u> in Benzylmethylether	135
5.3.2.9.	Darstellung des Isobutenylbenzylethers <u>50</u>	136
5.3.2.10	Erzeugung des Dimethylvinylidens <u>30</u> in Allylether	136
5.3.2.11	Darstellung der Vergleichssubstanzen zu 5.3.2.10	138
5.3.3	4-Oxo-2,5-cyclohexadienyliden	140
5.3.3.1	Darstellung von p-Diazophenol <u>66</u>	140
5.3.3.2	Belichtung von p-Diazophenol <u>66</u> in Oxetan	141
5.3.3.3	Belichtung von p-Diazophenol <u>66</u> in Oxetan/Methanol	144
5.3.3.4	Darstellung der Vergleichssubstanzen zu 5.3.3.3	145
5.3.3.5	Dienon-Phenol-Umlagerung von 1-Oxo-spiro-[4,5]-deca-6,9-dien-8-on <u>71</u>	147

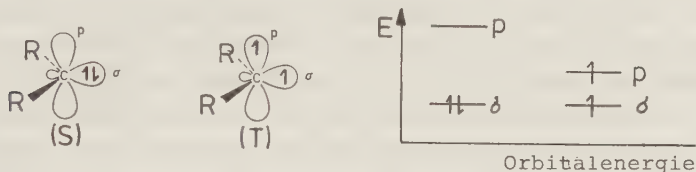
5.3.4	4,4-Dimethyl-2,5,cyclohexadienyliden	148
5.3.4.1	Darstellung von	
	Diazo-4,4-dimethyl-2,5-cyclohexadien <u>87</u>	148
5.3.4.2	Belichtung von Diazo-4,4-dimethyl-2,5-cyclohexadien <u>87</u> in Oxetan/Methanol	152
5.3.4.3	Säurekatalysierte Zersetzung von <u>87</u> in Methanol	153
5.3.4.4	Darstellung der Vergleichssubstanzen zu 5.3.4.2.	154
5.3.5	3,5-Dimethoxy-4,4-dimethyl-2,5-cyclohexadienyliden	161
5.3.5.1	Darstellung von 3,5-Dimethoxy-4,4-dimethyl-2,5-cyclohexadienontosylhydrazon <u>107</u>	161
5.3.5.2	Belichtung des Tosylhydrazons <u>107</u> in MeOH	164
5.3.5.3	Belichtung des Tosylhydrazons <u>107</u> in 0,5 n NaOH-Lösung	166
5.3.6	Diphenylcarben	167
5.3.6.1	Belichtung des Diphenyldiazomethans <u>113</u> in Oxetan/Methanol	167
5.3.6.2	Säurekatalysierte Zersetzung von <u>113</u> in Oxetan/Methanol	168
5.3.6.3	Belichtung von <u>113</u> in Oxetan	168
5.3.6.4	Darstellung der Vergleichssubstanzen	170
5.3.6.5	Darstellung des Diphenyldibrommethans <u>132</u>	174
5.3.6.6	Umsetzung von <u>132</u> mit MeLi in Oxetan	174
5.3.6.7	Umsetzung von <u>132</u> mit MeLi in Vinylethylether	175
5.3.6.8	Darstellung von Phenyldibrommethan <u>133</u>	176
5.3.6.9	Umsetzung von <u>133</u> mit MeLi in Oxetan	176
5.3.6.10	Umsetzung von <u>133</u> mit MeLi in Vinylethylether	178
5.3.6.11	Darstellung von 1-Brom-1-phenylethan <u>134</u>	179
5.3.7.	Fluorenyliden	180
5.3.7.1	9-Diazofluoren <u>143</u>	180
5.3.7.2	Belichtung des 9-Diazofluorens <u>143</u> in Oxetan/Methanol	181
5.3.7.3	Säurekatalysierte Zersetzung von <u>143</u> in Oxetan/Methanol	182

5.3.7.4	Belichtung von <u>143</u> in Oxetan	182
5.3.7.5	Darstellung der Vergleichssubstanzen	184
5.3.8	Dicarbomethoxycarben	187
5.3.8.1	Darstellung von Diazomalonsäuredi- methylester <u>160</u>	187
5.3.8.2	Belichtung von <u>160</u> in Oxetan/Methanol	187
5.3.8.3	Darstellung der Vergleichssubstanzen	188
5.3.9.	1,3-Diphenylpropenyliden	192
5.3.9.1	1,3-Diphenylpropenontosylhydrazon <u>183</u>	192
5.3.9.2	Belichtung von <u>183</u> und <u>184</u> in Methanol und Oxetan/Methanol	194
5.3.9.3	Belichtung von <u>183</u> bei -78°C in Methanol	196
5.3.9.4	Belichtung von <u>183</u> in MeOD	197
5.3.9.5	Belichtung von <u>183</u> in Trifluorethanol	197
5.3.9.6	Darstellung von 1,3-Diphenyl-1-deutero- 1-propen-3-ontosylhydrazon <u>197</u>	198
5.3.9.7	Belichtung des Tosylhydrazons <u>197</u> in Methanol	200
5.3.9.8	Belichtung von <u>197</u> in Trifluorethanol	201
5.3.9.9	1,3-Diphenylpropenyl-p-nitrobenzoat <u>190</u>	201
5.3.9.10	Solvolyse des p-Nitrobenzoats <u>190</u> in Oxetan/Methanol	203
5.3.9.11	Darstellung der Vergleichssubstanzen	203
5.3.10	Versuche zur Darstellung von 4,4-Dimethoxy- chalkontosylhydrazon <u>217</u>	207
5.3.10.1	Reaktion des Dimethoxychalkons <u>216</u> mit Tosylhydrazid	207
5.3.10.2	Belichtung von <u>218</u> in Methanol	211
5.3.10.3	Darstellung von <u>222</u>	211
5.3.10.4	Darstellung von <u>219</u>	212
5.3.11	2-Furylcarben	214
5.3.11.1	Furfuraltosylhydrazonnatriumsalz <u>230</u>	214
5.3.11.2	2-Furyldiazomethan <u>237</u>	215
5.3.11.3	Belichtung von <u>230</u> in Oxetan/Methanol	216
5.3.11.4	Belichtung von <u>237</u> in Oxetan/Methanol	217

5.3.11.5	Säurekatalysierte Zersetzung von <u>237</u> in Oxetan/Methanol	218
5.3.11.6	Darstellung der Vergleichssubstanzen	219
5.3.12.	2-Furylphenylcarben	224
5.3.12.1	2-Furylphenylketon- tosylhydrazonnatriumsalz <u>253</u>	224
5.3.12.2	Belichtung von <u>253</u> in Methanol	226
5.3.12.3	Belichtung von <u>253</u> in Oxetan/Methanol	227
5.3.12.4	Darstellung der Vergleichssubstanzen	227
5.3.12.5	Untersuchungen zur Bildung des Produktes <u>259</u>	232
5.3.13	2-(Hydroxymethyl)-phenylcarben	233
5.3.13.1	2-(Hydroxymethyl)-benzaldehyd- tosylhydrazonnatriumsalz <u>269</u>	233
5.3.13.2	(2-Hydroxymethylphenyl)-diazomethan <u>270</u>	234
5.3.13.3	Belichtung von <u>269</u> in Oxetan/Methanol	235
5.3.13.4	Säurekatalysierte Zersetzung von <u>270</u> in Oxetan/Methanol	235
5.3.13.5	Darstellung der Vergleichssubstanzen	236
5.3.14	3,5-Dichlor-2-oxo-3,5-cylohexadienyliden	238
5.3.14.1	4,6-Dichlor-1,2-benzochinondiazid <u>289</u>	238
5.3.14.2	Belichtung von <u>289</u> in Oxetan/Methanol	240
5.3.14.3	Darstellung der Vergleichssubstanzen	241
5.3.15	2,3,4,5-Tetrachlor-2-oxo-3,5-cyclo- hexadienyliden	243
5.3.15.1	Tetrachlor-benzochinon-1,2-diazid <u>312</u>	243
5.3.15.2	Belichtung von <u>312</u> in Oxetan/Methanol	246
5.3.15.3	Darstellung der Vergleichssubstanzen	247
6	Literaturverzeichnis	251

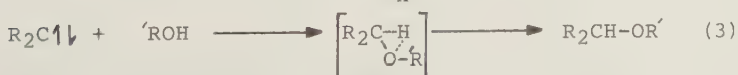
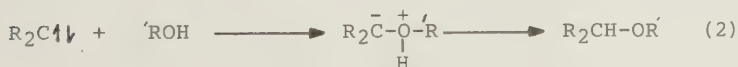
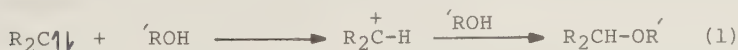
1 Einleitung

Die Carbene gehören zu den reaktiven Zwischenstufen der organischen Chemie ¹⁾²⁾³⁾. Sie gelangten erst in den letzten 20 Jahren zu größerer Bedeutung. Ihr Reaktionsverhalten wird durch die Stabilität und dem Spinzustand des Carbens bestimmt. Sie besitzen wie Carbokationen ein Elektronensextett, aber nur einen divalenten Kohlenstoff, woraus sich zwei Möglichkeiten für die Anordnung der Elektronen ergeben.



Befinden sich beide Elektronen mit antiparallelem Spin im δ-Orbital, so handelt es sich um das Singulettcarben (S). Beim Triplettschreibweise werden das p- und das δ-Orbital mit jeweils einem Elektron und parallelen Spin besetzt. Ob nun ein Singulett- oder Triplettschreibweise vorliegt, hängt von der Aufspaltung des p- und des δ-Orbitals ab. Ist die Aufspaltung größer als die Korrelationsenergie, also die Energie, die benötigt wird, um zwei Elektronen in ein einziges Orbital zu bringen, liegt der S-Zustand vor. Ist die Aufspaltung kleiner, so hat man es mit dem Triplettschreibweise zu tun. Die ESR-Spektroskopie ist eine geeignete Methode, um zwischen Triplettschreibweise- und Singulettgrundzustand zu unterscheiden. Nur Triplettschreibweisecarbene erzeugen ESR-Signale.

Eine für Singulettcarbene typische Reaktion ist die Einschiebung in die H-O-Bindung von Alkoholen unter Etherbildung. Für diese Reaktion werden drei Mechanismen diskutiert ⁴⁾.



(1) beinhaltet die Protonierung des Carbens und anschließende Reaktion mit dem Alkohol zum Ether. Dieser Mechanismus wird von Carbenen beschrieben, die nucleophile Eigenschaften besitzen, d.h. deren Protonierung zu einem stabilen Kation führt.

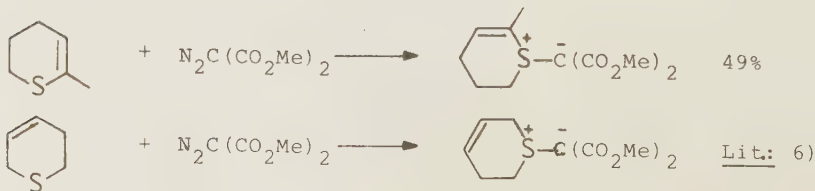
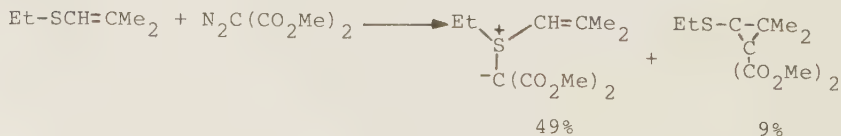
(2): Der elektrophile Angriff des Carbens auf das freie Elektronenpaar des Sauerstoffs führt zu einem Ylid, welches durch Protonenübertragung einen Ether bildet. Diese Reaktion tritt immer dann auf, wenn die negative Ladung im Ylid durch Mesomerie, Aromatisierung oder induktive Effekte besonders stabilisiert wird.

(3): Dieser konzertierte Mechanismus entspricht formal der Einschiebung eines Carbens in die C-H-Bindung.

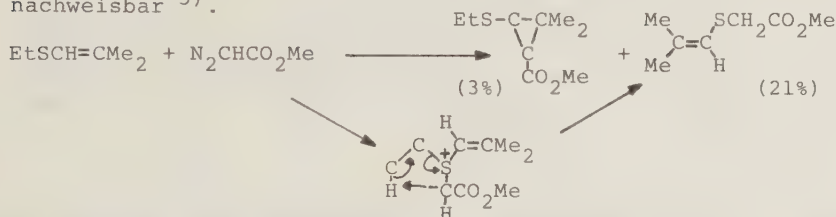
Welcher dieser Mechanismen durchlaufen wird, hängt im hohen Maße von der Stabilität der Zwischenstufe ab.

Carbene reagieren mit den freien Elektronenpaaren von Heteroatomen (O, S, N) unter Bildung von Yliden. Ando und Migata haben einen großen Beitrag zum Verständnis der Bildung und der Reaktionen der Ylide geleistet ⁵⁾.

Dicarbomethoxycarben reagiert mit Sulfiden zu stabilen, isolierbaren Yliden, die oft nur unter drastischeren Bedingungen weiterreagieren ⁵⁾.

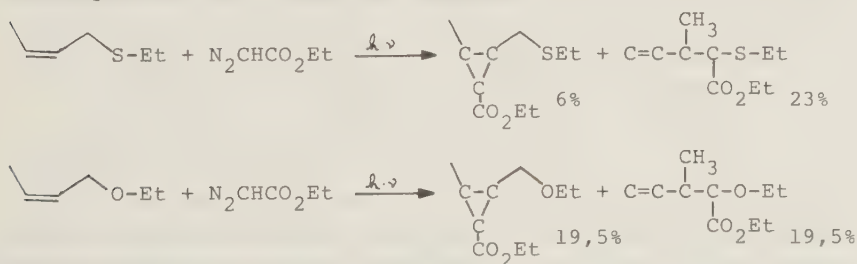


Im Gegensatz dazu sind Ylide aus Carboethoxycarben und Sulfiden nicht isolierbar und nur durch ihre Folgeprodukte nachweisbar ⁵⁾.



Das Vinylsulfid entsteht durch thermisch erlaubte intramolekulare β -Eliminierung. Die höhere Stabilität des Ylids aus dem Dicarbomethoxycarben ist der besseren Delokalisierbarkeit der negativen Ladung zu zuschreiben. Wichtige Reaktionen der Ylide sind die [2,3]-sigmatrope Umlagerung, die Stevens-Umlagerung und die intramolekulare β -Eliminierung, deren Konkurrenz in vielen Beispielen zum Ausdruck kommt ⁷⁾.

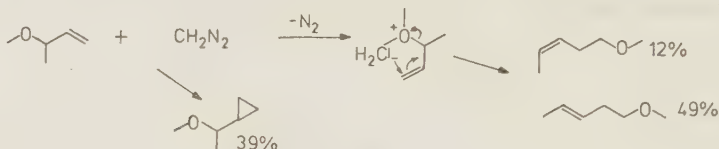
Die Bildungstendenz der Ylide wird nicht nur durch die Delokalisierung der negativen Ladung, sondern auch durch die Nucleophilie der Heteroatome bestimmt ⁸⁾.



Das Verhältnis von Stevens-Umlagerung zu C=C-Addition bei den Belichtungen von Diazoessigester in analogen Allylethern und Sulfiden weist klar auf eine höhere Beteiligung und Stabilität des Schwefel-Ylids hin ⁸⁾.

Schwefel-Ylide sind zusätzlich durch $p\pi-d\pi$ -Konjugation resonanzstabilisiert. Das Fehlen dieser Wechselwirkung in den Sauerstoff-Yliden hat zur Folge, daß diese sehr instabil sind. Im Gegensatz zu Schwefel-, Phosphor- und Stickstoff-Yliden, weiß man über die Sauerstoff-Ylide wenig. Das ist wohl darauf zurückzuführen, daß Sauerstoff-Ylide nicht isoliert und nur indirekt durch ihre Folgeprodukte nachgewiesen werden können.

Einen schlüssigen Beweis erbringt die [2,3]-sigmatrope Umlagerung von Sauerstoff-Yliden, die Allylgruppen enthalten 9)10).



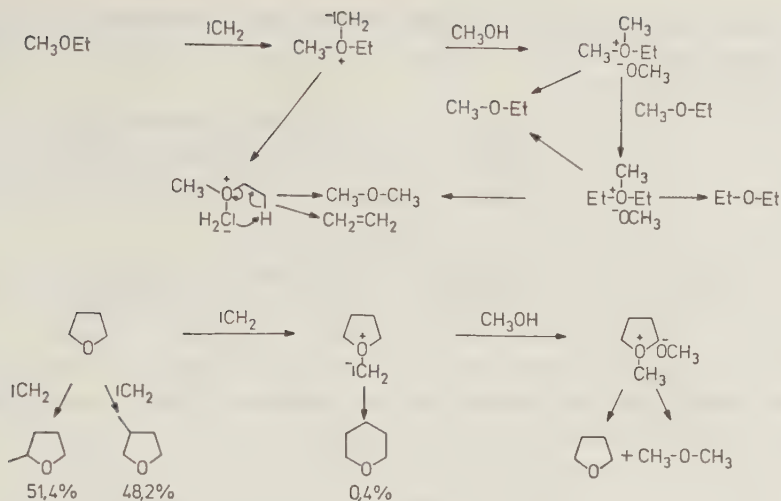
Meerwein und Mitarbeiter 11) beschreiben die Bildung von Ethyl-n-propylether und Ethylisopropylether bei der Umsetzung des Diazomethans in Diethylether. Huisgen 12) schlug vor, daß diese C-O-Einschiebung über ein Ylid mit nachfolgender Stevens-Umlagerung erfolgt.



Franzen und Fikentscher 13) konnten durch Verwendung von ^{14}C -markiertem Diazomethan beweisen, daß diese Annahme falsch ist.

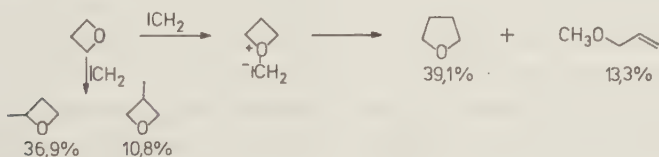


Die gesamte ^{14}C -Aktivität war im γ -C-Atom des Ethyl-n-propylether vorhanden, so daß nur der Mechanismus der direkten C-H-Einschiebung in Frage kommt. Arbeiten von Olah und Doggweiler 14) zeigen, daß Methylen mit Alkylethern Ylide bildet, die jedoch nicht umlagern, sondern durch Spuren von Wasser oder Methanol protoniert und dann zu Alkylethern gespalten werden. Als Nebenreaktion konnte die Etherspaltung durch intramolekulare β -Eliminierung nachgewiesen werden; sie beschränkt sich naturgemäß auf Verbindungen mit β -Wasserstoffatomen.



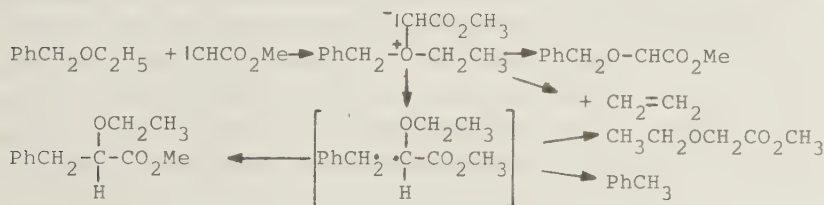
Selbst die Umsetzung von Methylen in THF ergibt das Steven-Umlagerungsprodukt Tetrahydropyran nur in Spuren ¹⁴⁾.

Verwendet man anstelle von THF Oxetan, so wird der Abbau der Ringspannung im Ylid zur treibenden Kraft für die Stevens-Umlagerung ¹⁵⁾.

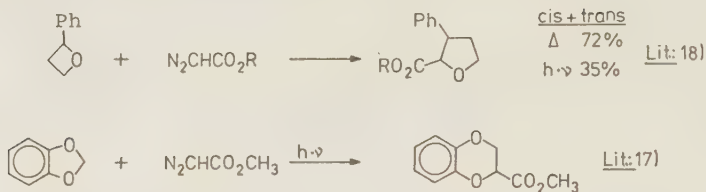


Die C-O-Einschiebung und die intramolekulare Eliminierung machen ca. 50% der Produkte aus und lassen keinen Zweifel über das Auftreten der Ylid-Zwischenstufe.

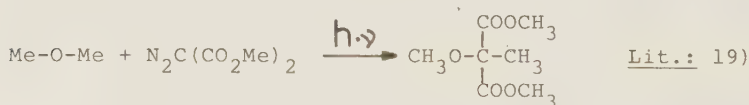
CIDNP-Untersuchungen ^{16) 17)} bestätigen einen radikalischen Mechanismus für die C-O-Einschiebung ausgehend von einem Sauerstoff-Ylid.



Nachfolgend sind beispielhaft noch einige C-O-Einschiebungen aufgeführt, die über ein Ylid verlaufen.



Dicarbomethoxycarben bildet mit Ethern stabilere Ylide als Methylen, so daß selbst bei der Umsetzung mit Dimethylether die Stevens-Umlagerung erfolgen kann.



2 Aufgabenstellung

Dimethylvinyliden reagiert mit Oxetan unter Bildung von Oxonium-Ionen, die durch Alkohole zu Trimethylenglykoethern gespalten werden. Im ersten Teil der Arbeit sollte durch Wahl geeigneter Systeme geklärt werden, ob eine Protonierung auf der Stufe des Carbens oder auf der Stufe des Oxetan-Ylids stattfindet.

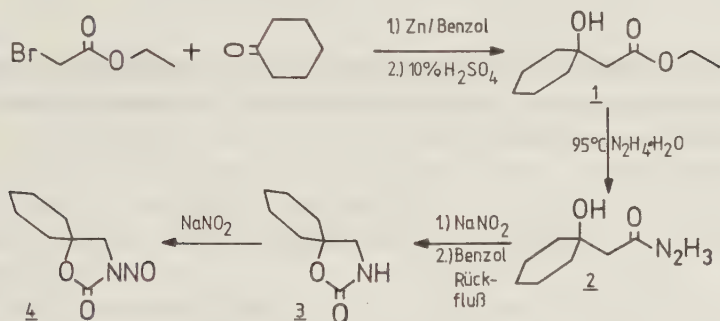
Im zweiten Teil der Arbeit sollten die Reaktionen verschiedener ungesättigter Carbene (Vinyl-, Aryl- und Carbonyl-carbene) in Oxetan/Methanol-Gemischen untersucht und anhand der entstehenden Produkte Rückschlüsse über das Ausmaß der Protonierung der Carbene gezogen werden.

Der dritte Teil der Arbeit galt den Untersuchungen von Carbenen, die in ihren Molekülen Hydroxylgruppen tragen. Es war von Interesse, ob die Oxonium-Ionen, die aus diesen Carbenen mit Oxetan resultieren, intramolekular durch die Hydroxylfunktion gespalten werden können.

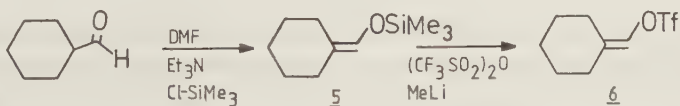
3. Reaktionen und Ergebnisse

3.1 Cyclohexylidencarben

3.1.1 Synthesen

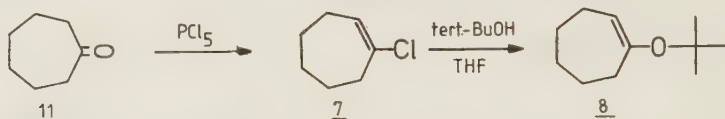


Ausgehend von Bromessigsäureethylester und Cyclohexanon wurde (1-Hydroxycyclohexyl)-essigsäureethylester 1 ²⁰⁾ im Sinne einer Reformatzky-Reaktion synthetisiert. Weitere Umsetzung von 1 mit 100%-igem Hydrazinhydrat ergab (1-Hydroxycyclohexyl)-essigsäurehydrazid 2 ²⁰⁾. Das Hydrazid 2 wurde in HCl mit NaNO₂ zum Azid umgesetzt und letzteres in Benzol erhitzt. Nach Aufarbeitung erhielt man 5,5-Pentamethylen-2-oxazolidon 3 ²⁰⁾, das mit HCl/NaNO₂ 5,5-Pentamethylen-3-nitroso-2-oxazolidon 4 ²⁰⁾ ergab.



Cyclohexancarbaldehyd wurde mit Triethylamin und Trimethylchlorosilan in DMF zum Trimethylsilylether 5 ²¹⁾ umgesetzt, welcher durch Reaktion mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid das Triflat 6 ²¹⁾ lieferte.

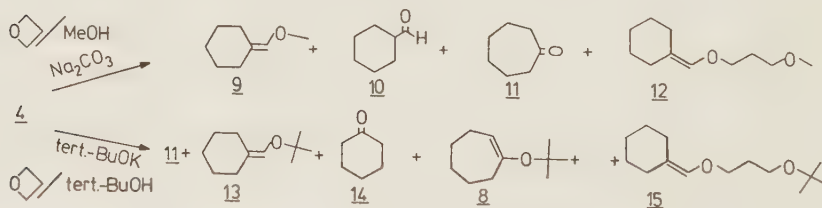
1-tert.-Butoxycyclohepten 8 ²³⁾ wurde als Vergleichssubstanz ausgehend von Cycloheptanon über das Vinylchlorid 7 ²²⁾ dargestellt.



Die ^1H -NMR-Probe von 8 in CDCl_3 als Lösungsmittel zersetzte sich allmählich bei Raumtemperatur. Es wurde dabei Cycloheptanon gebildet.

3.1.2 Ergebnisse der Reaktionen

Das Nitrosooxazolidon 4 wurde in Oxetan/Methanol mit Na_2CO_3 (Reakt.-Zeit 2 Std.) und in Oxetan/tert.-BuOH mit tert-BuOK (Reakt.-Zeit 6 td.) bis zur Entfärbung desaminiert ²⁴⁾.



Gaschromatographisch wurden folgende Produktverteilungen und Ausbeuten (mit Diglyme als Standard) bestimmt (in %):

Tabelle 1

n(Ox.) / n(MeOH)	abs. Ausb.	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>
0,62	93,5	46,6	11,5	2,9	39
2,48	70,1	18,7	6,0	6,4	68,9

Cyclohexanon 14 wurde nur in Spuren nachgewiesen.

Tabelle 2

n(Ox.) / n(tert.-BuOH)	abs. Ausb.	<u>13</u>	<u>10</u>	<u>14</u>	<u>8</u>	<u>11</u>	<u>15</u>
0	96	32,4	Spur	35,3	Spur	32,3	-
0,62	86	8,1	Spur	33,7	Spur	23,2	35

Cyclohexancarbaldehyd 10, Cycloheptanon 11 und Cyclohexanon 14 wurden durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert. Die Ether 9, 12, 13 und 15 wurden gaschromatographisch abgetrennt und spektroskopisch charakterisiert. 1-tert.-Butylcyclohepten 8 wurde unabhängig synthetisiert. Die Reaktion des Triflats 6 mit tert.-BuOK ²¹⁾ in Oxetan ergab die Ether 13 und 15.

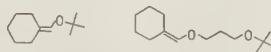


Tabelle 3

abs. Ausb.	<u>13</u>	<u>15</u>
53	43	57

(Angaben in %)

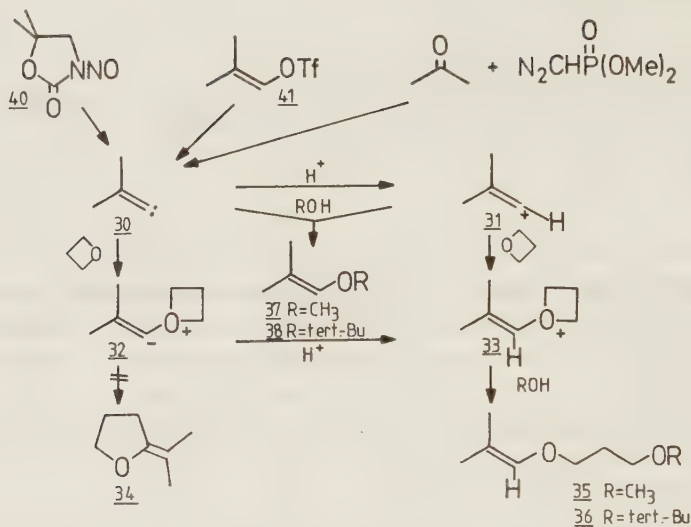
Setzte man Dimethyl-diazomethylphosphonat ²⁵⁾ mit Cyclohexan und tert.-BuOK in Oxetan um, so wurde der Trimethylenglykol-ether 15 als einziges Produkt in einer Ausbeute von 35% gebildet.

3.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Die alkalische Spaltung von Nitrosooxazolidonen ist eine gute Methode, um Vinyl Diazonium-Ionen ^{20) 27) 28)} und Alkyliden-carbene ^{29) 30)} zu erzeugen. Sie verläuft immer dann problemlos, wenn das C-5-Atom disubstituiert und das C-4-Atom unsubstituiert ist.

Dimethylvinyliden 30 wurde bereits aus 5,5-Dimethyl-3-nitroso-2-oxazolidon 40, dem Triflat 41 und durch die Reaktion von Aceton mit Dimethyl-diazomethylphosphonat in Oxetan und Oxetan/Methanol-Gemischen erzeugt ²⁶⁾.

Schema 1



In keinem Fall wurde 2-Isopropyliden-2-tetrahydrofuran 34, das Produkt der Stevens-Umlagerung des Ylids 32 gefunden ²⁶⁾. In Gegenwart von Oxetan wurden nur die Vinylether 37 und 38 und die Trimethylenglykoether 35 und 36 gebildet. Diese Ergebnisse lassen zwei Deutungen zu :

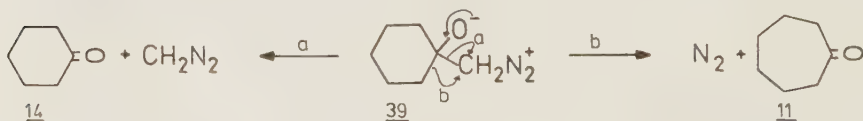
1) Das Ylid 32 entsteht, ist aber nicht zur Stevens-Umlagerung befähigt. Durch Alkohole wird 32 zum Oxonium-Ion 33 protoniert und bildet unter Ringöffnung 35 und 36.

2) Das Carben 30 reagiert nicht mit Oxetan, wird aber durch Alkohole zum Vinylkation 31 protoniert. Aus 31 entsteht mit Oxetan 33 und dessen Folgeprodukte.

Das Cyclohexylidencarben 20 sollte ein geeignetes System sein, um die Protonierung des Carbens 20 zum Vinylkation 21 anhand kationischer Umlagerung zum Cycloheptenylkation 22 nachzuweisen ¹⁴⁶⁾. Der Reaktionsverlauf der alkalischen Spaltung des Nitrosooxazolidons 4 ist in Schema 2 dargestellt. Das Produkt der Stevens-Umlagerung 29 und das Einschleibungsprodukt 28 wurden in Analogie zum Dimethylvinyliden ²⁶⁾ nicht gebildet.

Die Desaminierung von 4 in Oxetan/Methanol führt zu dem Vinylether 9 und zu dem Trimethylenglykolether 12 als Hauptprodukten, deren relative Ausbeuten stark vom Lösungsmittelgemisch abhängen. Die Bildung von 9 kann über das Kation 21 oder direkt aus dem Carben 20 durch Einschlebung in die H-O-Bindung erfolgen. Das Oxonium-Ion 26 kann aus dem Ylid 27 durch Protonierung oder aus dem Vinylkation 21 durch Reaktion mit Oxetan entstehen. 26 wird dann durch Alkohol zu 12 geöffnet ⁴⁶⁾¹³³⁾. Außerdem reagiert 21 mit Wasserspuren zu Cyclohexancarbaldehyd 10 ²⁰⁾²⁸⁾ oder lagert sich zum Vinylkation 22 um und ergibt dann Cycloheptanon 11 ²⁸⁾. Cycloheptenylmethylether 25 wurde nicht nachgewiesen. Schnurr ³¹⁾³²⁾ fand bei den Umsetzungen von 4 mit LiN_3 und LiOCH_3 in abs. Methanol je nach Versuchsbedingungen zwischen 2-5% Cycloheptenylmethylether 8.

Die Reaktion von Nitrosooxazolidon 4 mit tert.-BuOK in Oxetan/tert.-BuOH liefert erwartungsgemäß die Ether 13 und 15, für deren Bildung das gleiche gilt wie für die Ether 9 und 12. Cycloheptenyl-tert.-butylether 8 und Cyclohexancarbaldehyd 10 entstehen mit weniger als 1% nur in Spuren, als mögliche Folgeprodukte der Vinylkationen 21 und 22. Die Tatsache, daß Cycloheptanon 11 mit 32,3% und Cyclohexanon 14 mit 35,3% bei der Desaminierung in reinem tert.-BuOH entstehen, verdient besondere Beachtung. Der hohe Anteil von 11 kann nicht auf die Reaktion von Vinylkation 22 zurückgehen, obwohl ein geringer Teil von 11 auf diese Weise gebildet werden könnte. Die vergleichbaren Mengen von Cyclohexanon 14 und Cycloheptanon 11 lassen sich durch folgende Zwischenstufe erklären ²⁷⁾.



39 stellt eine Zwischenstufe der Demjanov-Umlagerung dar. Im Fall a) wird Cyclohexanon 14 und Diazomethan und im Fall b) Cycloheptanon 11 und Stickstoff erzeugt.

Daß die Zwischenstufe 39 einen Beitrag zur Bildung von 11 bei der Umsetzung von 4 mit Na_2CO_3 in Oxetan/Methanol leistet, kann nicht ausgeschlossen werden. Jedoch sprechen die geringen

Mengen (Spuren) des Cyclohexanons 14 unter diesen Bedingungen dagegen.

Cycloheptenyl-Kation 22 läßt sich, wenn auch nur in geringen Mengen, bei der Desaminierung von 4 in Oxetan/Alkohol-Gemischen nachweisen, so daß die Protonierung des Cyclohexylidencarbens 20 zum Vinylkation 21 nicht auszuschließen ist. Auch das Diazonium-Ion 18 muß als mögliche Vorstufe für 21 in Betracht gezogen werden. In welchem Maße die Protonierung von 20 stattfindet bleibt ungewiß. Die Bildung von Oxonium-Ion 26 könnte zumindest teilweise über das Vinyl-Kation 21 erfolgen.

Als zweite Carbenquelle diente Cyclohexylidenmethyltriflat 6, welches durch Umsetzung mit tert.-BuOK in aprotischen Lösungsmitteln Cyclohexylidencarben 20 ²¹⁾ erzeugt.

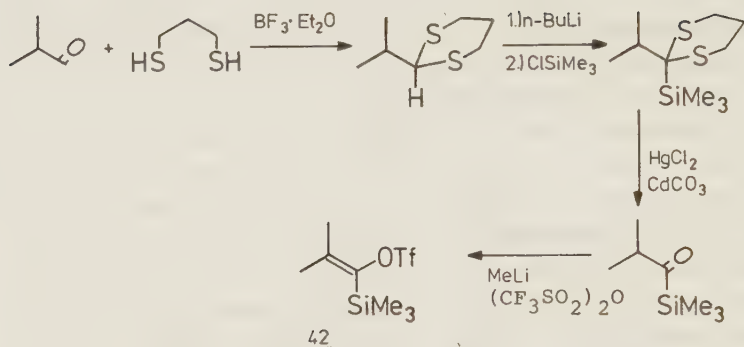
Die Reaktion des Triflats 6 (Schema 2) in Oxetan zeigt ausschließlich Cyclohexylidenmethyl-tert.-butylether 13 und den Trimethylenglykolether 15 als Produkte. Weder Cycloheptenyl-tert.-butylether 8 noch Cycloheptanon 11 wurden in Spuren gefunden. Dies spricht gegen eine Protonierung auf der Stufe des Carbens 20 und für die Protonierung des Ylids 27 zu dem Oxonium-Ion 26, welches durch tert.-BuOH zu dem Ether 15 gespalten wird. Der Ether 13 läßt sich durch Einschiebung des Carbens 20 in die H-O-Bindung des tert.-Butanols erklären.

Im Sinne einer Horner-Emmons-Reaktion kann das Carben 20 durch Umsetzung von Cyclohexanon mit Diazomethylphosphonsäuredimethylester und tert.-BuOK in Oxetan generiert werden ^{26) 33)}.

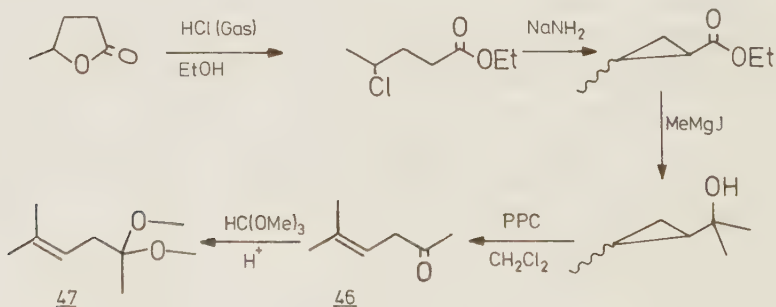
Als einziges Produkt wurde der Ether 15 nachgewiesen. Auch unter diesen Versuchsbedingungen ist die Protonierung des Carbens 20 unwahrscheinlich, so daß die Bildung von 15 über das Ylid 27 verlaufen sollte. Auffällig ist das Fehlen des Vinylethers 13, der bei vergleichbaren Umsetzungen auch von Gilbert und Weerasooriya nicht gefunden wurde ³³⁾.

3.2 Dimethylvinyliden

3.2.1 Synthesen



Isobutyraldehyd reagierte mit 1,3-Propandithiol unter $\text{BF}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ -Katalyse zu 2-Isopropyl-1,3-dithian ³⁴⁾ in 74%-iger Ausbeute und wurde mit n-Butyllithium und Trimethylchlorsilan in 2-Isopropyl-2-trimethylsilyl-1,3-dithian ³⁴⁾ überführt. Hydrolyse des Thioacetals mit HgCl_2 und CdCO_3 ergab Isobutyryltrimethylsilan ³⁵⁾. Dieses wurde mit Methylithium und Trifluormethansulfonsäureanhydrid zum 1-Trimethyl-2-methyl-1-propenyltriflat 42 ³⁵⁾ umgesetzt. Das Triflat 42 ließ sich nicht bei höheren Temperaturen destillieren und zersetzte sich. Es konnte durch Kurzwegdestillation ausreichend gereinigt werden.



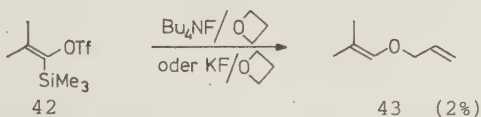
Ethyl- γ -chlorvalerat ³⁶⁾ wurde durch Reaktion von γ -Valerolacton mit HCl -Gas dargestellt. Ringschluß durch NaNH_2 ergab Ethyl-2-methylcylopropan-1-carboxylat, welches durch Umsetzung

mit MeMgJ in 2-Methylcyclopropan-2-isopropanol ³⁷⁾ überführt wurde. Durch PCC-Oxidation erhielt man 2-Methoxy-2-hexen-5-on 46 ³⁸⁾. Aus der säurekatalysierten Umsetzung von 46 mit Ortho-ameisensäuretrimethylester ³⁹⁾ ließ sich 2-Methyl-5,5-dimethoxy-2-hexen 47 isolieren, das auch aus Dimethylvinyliden und 2-Methoxypropen gebildet wird (vgl. 3.2.2.2).

3.2.2 Ergebnisse der Reaktionen

3.2.2.1 Erzeugung des Dimethylvinylidens 30 in Oxetan

Dimethylvinyliden 30 wurde aus dem Triflat 42 durch Reaktion mit Bu₄NF oder mit KF in Anwesenheit von 18-Krone-6-ether in Oxetan erzeugt ³⁵⁾.



Als einziges Produkt konnte in beiden Fällen nur Isobutenylallylether 43 gaschromatographisch mit ca. 2% Ausbeute nachgewiesen werden, während das Produkt der Stevens-Umlagerung 34 nicht gebildet wurde. 43 wurde unabhängig durch Desaminierung des Nitrosooxazolidons 40 in Allylalkohol dargestellt. Zur Absicherung, daß die Versuchsbedingungen geeignet sind, um das Carben 30 zu erzeugen, wurden die Reaktionen in Styrol als Lösungsmittel durchgeführt. Es wurde das Additionsprodukt 1-Isopropyliden-2-phenylcyclopropan ²⁶⁾ in guter Ausbeute gebildet, wodurch Dimethylvinyliden 30 nachgewiesen war.

Dimethylvinyliden 30 wurde bereits früher aus anderen Carbenquellen erzeugt ²⁶⁾:

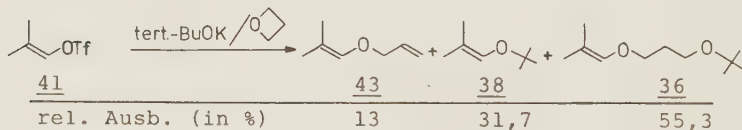
- a) durch Desaminierung des Nitrosooxazolidons 40 in Oxetan/Methanol,

b) durch Umsetzung des Triflats 41 mit tert.-BuOK in Oxetan,

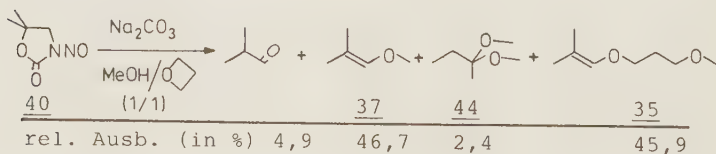
c) durch Umsetzung des 1,1-Dibrom-2-methyl-1-propens mit Methylolithium und

d) durch Umsetzung des Dimethyl-diazomethylphosphonats mit tert.-BuOK und Aceton in Oxetan.

Diese Reaktionen (a-d) wurden wiederholt ²⁶⁾, um zu überprüfen, ob der Allylether 43 gebildet wird. Ausschließlich in Fall b) wurde 43 neben den bereits bekannten Verbindungen gefunden.



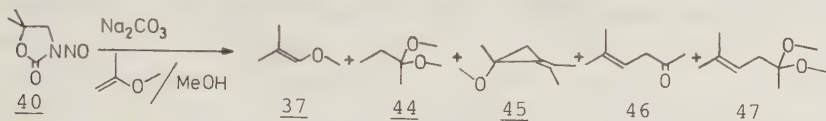
In Fall c) wurde nur 1-Brom-1,2-dimethyl-1-propen und im Fall d) nur der Ether 36 nachgewiesen. Die Desaminierung des Nitrosooxazolidons 40 (Fall a) bestätigte ältere Ergebnisse ²⁶⁾.



Die Identifizierung der Produkte 35, 36, 37, 38 und 44 erfolgte durch Vergleich mit authentischen Proben ²⁶⁾.

3.2.2.2 Erzeugung des Dimethylvinylidens 30 in 2-Methoxypropen/Methanol

Bei der Desaminierung von 40 in 2-Methoxypropen ließen sich gaschromatographisch folgende Produkte nachweisen.



Die Tabelle 4 stellt die abs. und rel. Ausbeuten (in %) der Desaminierungen von 40 in verschiedenen Lösungsmittelgemischen dar.

Tabelle 4

n(Ether) / n(MeOH)	abs.Ausb.	<u>37</u>	<u>44</u>	<u>45</u>	<u>46</u>	<u>47</u>
0,87	73,7	70,7	11,2	14,1	Spur	4,0
0,41	78,3	76,8	9,4	10,2	Spur	3,6

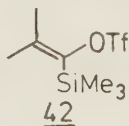
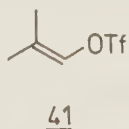
Isobutenylmethylether 37 ²⁶⁾ und 2,2-Dimethoxybutan 44 ²⁶⁾ standen als Vergleich zur Verfügung. 2-Methyl-2-hexen-5-on 46 und 2-Methyl-5,5-dimethoxy-2-hexen 47 wurden unabhängig synthetisiert. 1-Isopropyliden-2-methyl-2-methoxycyclopropan 45 wurde gaschromatographisch aus einer Umsetzung des Triflats 41 mit tert.-BuOK in 2-Methoxypropen abgetrennt und charakterisiert.

Um die Bildungsweise des 2,2-Dimethoxybutans 44 sicherzustellen, wurde Methylnitrosoharnstoff unter den gleichen Bedingungen desaminiert. Die abs. Ausbeute von 44 betrug dabei ca. 2%.

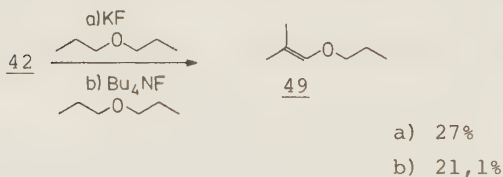
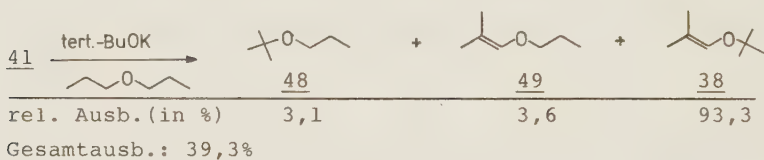
Die Umsetzung des Trifats 41 in 2-Methoxypropen mit NaOCH_3 als Base lieferte neben geringe Mengen Isobutenylmethylether 37 (weniger als 1%) das Additionsprodukt 45 in einer abs. Ausbeute von 6%. 46 und 47 konnten auch nicht in Spuren nachgewiesen werden.

3.2.2.3 Erzeugung des Dimethylvinylidens 30 in Di-n-propyl- und Benzylmethylether

Als Carbenquellen dienten hier die Triflate 41 und 42.

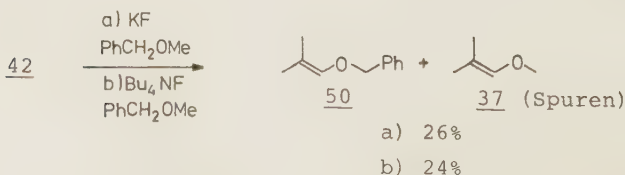
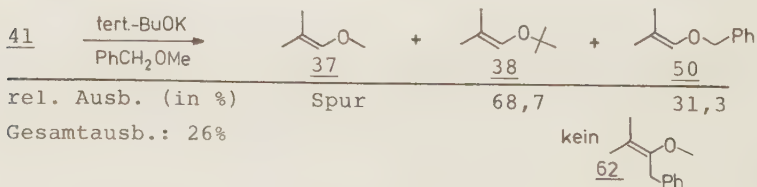


Umsetzung von 41 und 42 in Di-n-propylether:



Zum Vergleich wurde tert.-Butylpropylether 48 durch Umsetzung von tert.-BuOH mit Propylbromid und NaH und Isobutenylpropylether 49 durch Desaminierung von 40 in Propanol dargestellt.

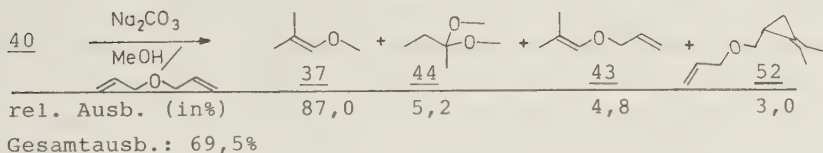
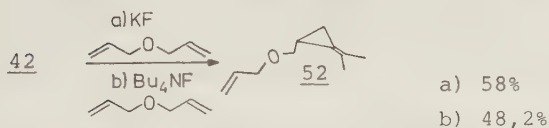
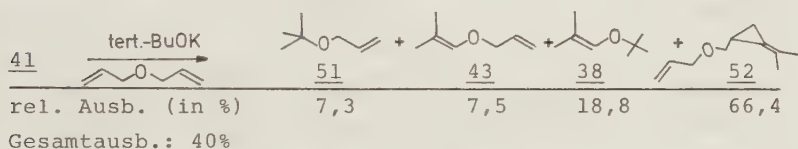
Umsetzung von 41 und 42 in Benzylmethylether:



In dem für das Stevens-Umlagerungsprodukt 62 interessanten Retentionszeitbereich konnte kein weiteres Produkt im AGC gesehen werden. Möglicherweise entstehender tert.-Butylmethylether wird unter den gewählten gaschromatographischen Bedingungen vom Lösungsmittel verdeckt. Isobutenylbenzylether 50 wurde aus einer Desaminierung von 40 in Benzylalkohol erhalten und zur Identifizierung mittels PGC abgetrennt.

3.2.2.4 Erzeugung des Dimethylvinylidens 30 in Allyl-ether

Zur Generierung von 30 wurden die Triflate 41 und 42 und das Nitrosooxazolidon 40 verwendet.



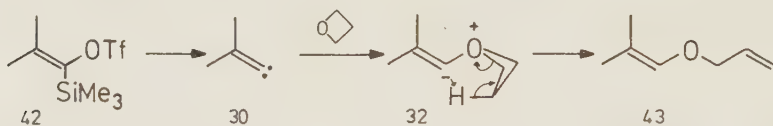
Tert.-Butylallylether 51 wurde aus tert.-BuOH und Allylbromid unabhängig synthetisiert. 52 konnte aus der Umsetzung von 41 durch PGC abgetrennt und durch seine Spektren (5.3.2.11) charakterisiert werden.

3.2.3 Diskussion der Ergebnisse

3.2.3.1 Reaktionen von 30 in Oxetan

Die Spaltung des Trimethylsilyltriflats 42 mit KF oder Bu₄NF ist eine schonende aprotische Methode, um Dimethylvinyliden 30 zu erzeugen ³⁵⁾, während bei der Umsetzung des Triflats 41 mit tert.-BuOK tert.-Butanol gebildet und durch Einschlebung des Carbens in die H-O-Bindung zum Ether 38 nachgewiesen wird ^{21) 26) 40)}.

Die Reaktion von 42 in Oxetan führt ausschließlich, jedoch in geringer Ausbeute, zu Isobutenylallylether 43.



Die Bildung von 43 darf als direkter Beweis für das Ylid 32 angesehen werden. 43 entsteht aus 32 durch intramolekulare β -Eliminierung mit 5-gliedrigen Übergangszustand. Beispiele in der Literatur zeigen, daß immer dann, wenn ein β -Wasserstoff im Ylid vorhanden und die Stevens-Umlagerung gehindert ist, die β -Eliminierung im erhöhten Maße eintritt ^{17) 19) 41)}. Die geringe Ausbeute von 43 spricht allerdings nicht für eine hohe Ylid-Konzentration.

Die Umsetzung des Triflats 41 ergibt 43 neben den Ethern 38 und 36 in akzeptabler rel. Ausbeute (siehe auch Schema 1). Dies erbrachte den bis dahin fehlenden Beweis, daß das Ylid 32 entsteht und die β -Eliminierung durchaus mit der Protonierung des Ylids 32 zum Oxonium-Ion 33 konkurrieren kann. Die relativ hohe Ylid-Beteiligung in der Reaktion spricht gegen eine Protonierung auf der Stufe des Carbens 30.

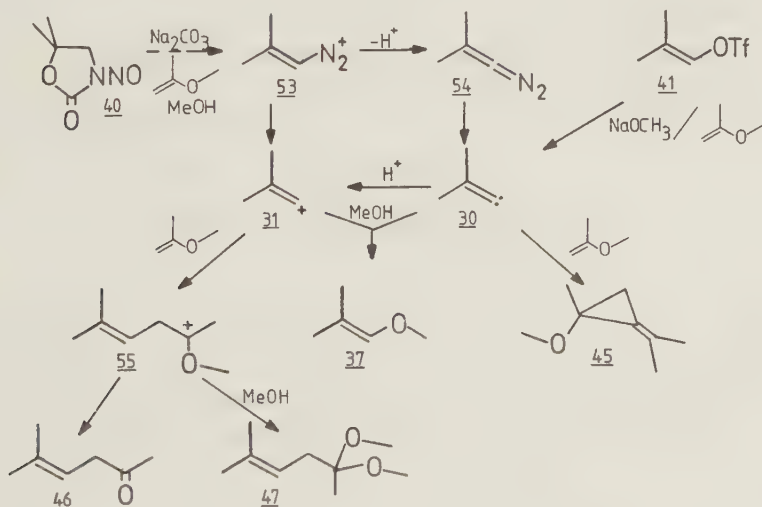
Das Fehlen von 43 bei der Desaminierung des Nitrosooxazolidons 40 in Oxetan/Methanol weist auf eine raschere Protonierung des Ylids 32 oder des Carbens 30 unter diesen stärker aciden Bedingungen hin. Das Oxonium-Ion 33 könnte hier teilweise aus der Reaktion des Vinylkations 31 mit Oxetan stammen. Dieser Mechanismus wird durch die in 3.1.2 diskutierten Ergebnisse unterstützt.

3.2.3.2 Reaktionen von 30 in 2-Methoxypropen/Methanol

Weitere Hinweise auf die mögliche Protonierung des Carbens 30 bringen die Reaktionen mit 2-Methoxypropen. Dieser Vinyl ether hat sich als geeignetes Reagenz erwiesen, um kationische Zwischenstufen nachzuweisen ⁴²⁾.

Die Tabelle 4 zeigt die relativen Ausbeuten der Produkte, die bei der Desaminierung von 40 in 2-Methoxypropen/Methanol entstanden sind. Die Bildung von 2-Methyl-2-hexen-5-on 46 (Spuren) und 2-Methyl-5,5-dimethoxy-2-hexen 47 (3-4%) spricht für das Auftreten des Vinylkations 31.

Schema 3



31 reagiert mit 2-Methoxypropen zu einem durch die Methyl- und Methoxygruppe stabilisierten Kation 55, dem nur die Reaktion zu dem Keton 46 und dem Ketal 47 offen bleibt.

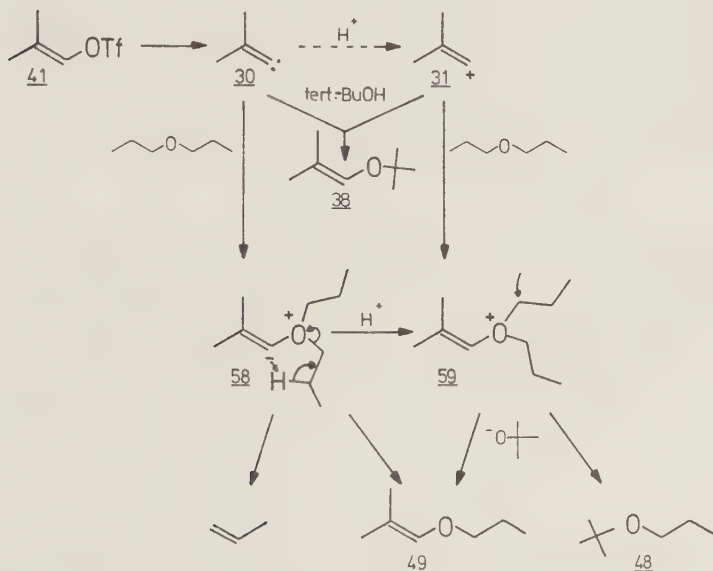
Diese Versuche zeigen, daß unter diesen protischen Bedingungen Reaktionen des Carbens 30 (zu 45) und des Vinylkations 31 (zu 47) konkurrieren. Der relativ hohe Anteil von 45 bringt die

3.2.3.3 Reaktionen von 30 in Di-n-propylether

Die Ausbeute von 43 als Folgeprodukt des Ylids 32 ist bei der Umsetzung des Triflats 41 in Oxetan unbefriedigend. Es stellte sich die Frage, ob sterische Spannungen im 5-gliedrigen Übergangszustand die β -Eliminierung erschweren. Offenkettige Ether wie z.B. Di-n-propylether sind zwar weniger nucleophil und sterisch abgeschirmt als Oxetan ⁴⁵⁾⁴⁸⁾, aber sie sollten wegen der freien Beweglichkeit der Alkylreste die intramolekulare Eliminierung erleichtern.

Die Reaktion des Triflats 41 zeigt tert.-Butylpropylether 48 (3,1%) , Isobutenylpropylether 49 (3,6%) und den Ether 38 als Produkte und ist in Schema 4 veranschaulicht.

Schema 4



Im ersten Schritt sollte das Carben 30 mit dem Ether das Ylid 58 bilden, welches zwei Möglichkeiten zur weiteren Reaktion hat. Es kann durch β -Eliminierung zu dem Propylether 49 und Propen reagieren oder zu 59 protoniert werden. Aus 59 entstehen dann durch Einwirkung von tert.-BuOH die Ether 49 und 48. Das Oxonium-Ion 59 ist die einzig denkbare Vorstufe für tert.-Butylpropylether 48. Das Auftreten von 48 und 49 in vergleichbaren Mengen spricht dafür, daß die Bildung von 49 hauptsächlich über das Oxonium-Ion 59 verläuft. Eine Protonierung des Carbens 30 zu dem Vinylkation 31, die auch zu 59 führen kann, ist auf Grund der bisher diskutierten Ergebnisse unwahrscheinlich. Der etwas höhere Anteil von 49 (0,5%) kann durch die intramolekulare β -Eliminierung gebildet werden. Jedoch überwiegt die Protonierung des Ylids 58 zu dem Oxonium-Ion 59.

Vergleicht man die Reaktionen von 41 in Di-n-propylether mit der Umsetzung von 41 mit tert.-BuOK in Oxetan, so kommt die geringere Nucleophilie und größere sterische Abschirmung ⁴⁸⁾ des offenkettigen Ethers deutlich zum Ausdruck ⁴⁵⁾. Während 48 in Di-n-propylether zu 3% gebildet wird, findet man die analoge Verbindung 36 bei der Umsetzung von 41 in Oxetan mit 55,3%. Zusätzlich sollte ein Abbau der Ringspannung und ein sterisch ungehinderter Angriff ⁴⁶⁾¹³²⁾¹³³⁾ im Oxonium-Ion 33 die Bildung von 36 begünstigen.

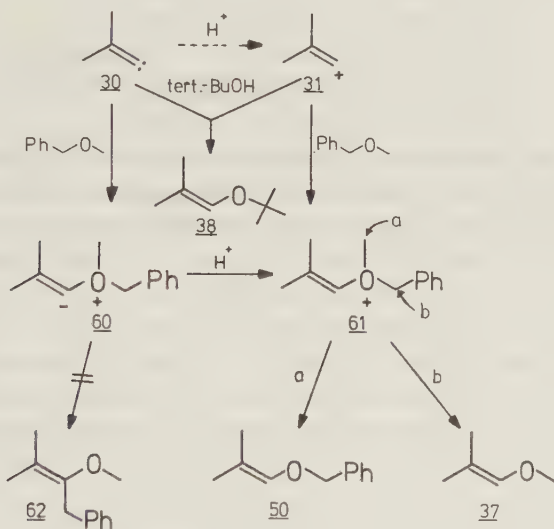
Wird das Triflat 42 als Carbenquelle verwendet, so wird der Ether 49 als einziges Produkt in 29%-iger Ausbeute nachgewiesen. 49 sollte unter diesen Reaktionsbedingungen ebenfalls Folgeprodukt des Ylids 58 sein. Wodurch die Spaltung zu 49 letztlich eingeleitet wird, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden.

3.2.3.4 Reaktionen von 30 in Benzylmethylether

Die Stevens-Umlagerung von Yliden verläuft über einen radikalischen Mechanismus ¹⁷⁾⁴⁷⁾ und sollte mit zunehmender Radikalstabilisierung der wandernden Gruppe im höheren Maße auftreten. Da das Produkt der Stevens-Umlagerung 34 in keiner der Reaktionen von Dimethylvinyliden 30 mit Oxetan gebildet,

aber das Ylid 32 nachgewiesen wurde, sollte die leichter wandernde Benzylgruppe die Stevens-Umlagerung begünstigen. Weder bei der Umsetzung von 41 noch bei der Reaktion von 42 mit Benzylmethylether konnte 62 nachgewiesen werden.

Schema 5



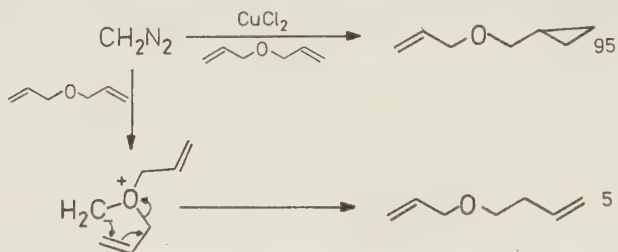
41 liefert erwartungsgemäß 38 (68,7%) und die Spaltungsprodukte 50 (31,3%) und 37 (Spur). Die nucleophile Substitution am Oxonium-Ion 61 erfolgt fast ausschließlich von der sterisch weniger gehinderteren Seite (46) (132) (133).

Die Umsetzung des Triflats 42 in Benzylmethylether ist vergleichbar. Auch hier sind die beiden Produkte 50 und 37 in vergleichbaren relativen Ausbeuten entstanden.

3.2.3.5 Reaktion von 30 in Allylether

Carbene reagieren mit Allylether unter Cyclopropanierung und unter Ylid-Bildung mit dem Ethersauerstoff ⁹⁾. Das Ylid geht eine thermisch erlaubte [2,3]-sigmatrope Umlagerung (Allyl-

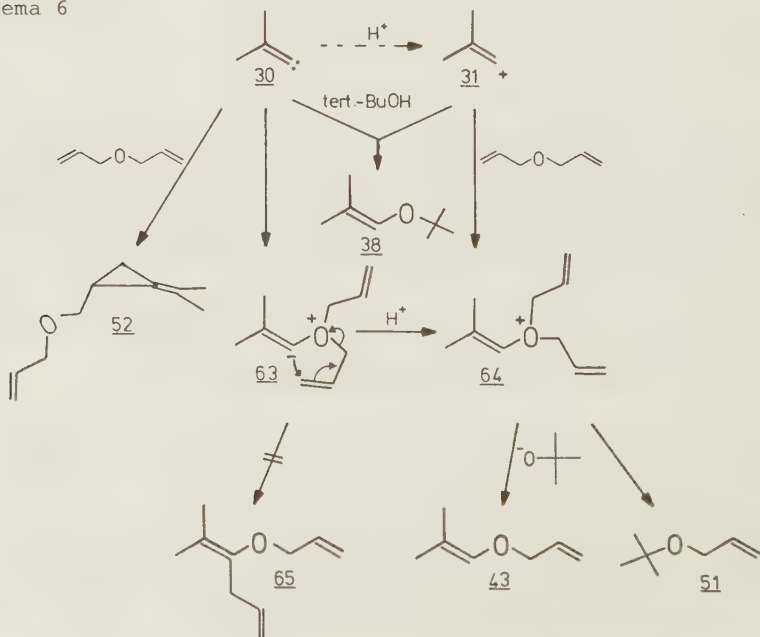
wanderung) ein ⁹⁾⁶⁾. So bildet Diazomethan unter Kupferkatalyse in Allylether das Cyclopropanderivat und das Allyl-Umlagerungsprodukt im Verhältnis 95/5.



Die [2,3]-sigmatrope Umlagerung erfolgt als thermisch erlaubte Reaktion leichter als die Stevens-Umlagerung, welche formal gesehen eine [1,2]-sigmatrope Umlagerung und somit thermisch verboten ist ⁶⁾. Deshalb weicht die Stevens-Umlagerung über einen radikalischen Mechanismus aus.

Es sollte anhand der Reaktion des Dimethylvinylidens 30 in Allylether getestet werden, ob die [2,3]-sigmatrope Umlagerung mit der Protonierung des Ylids 63 konkurrieren kann. Es wurde in keiner der Umsetzungen das Umlagerungsprodukt 65 gefunden.

Schema 6



Die Reaktion des Triflats 42 in Allylether ergibt ausschließlich das Carbenadditionsprodukt 52. Das Triflat 41 erzeugt 52 als Hauptprodukt neben dem O-H-Einschiebungsprodukt 38 und den Ethern 43 und 51, die in gleichen Mengen vorliegen und aus der Spaltung des Oxonium-Ions 64 stammen. Obwohl das Auftreten des Ylids 63 wahrscheinlich ist, kann die Allyl-Umlagerung nicht mit der Ylid-Protonierung und Cyclopropanierung konkurrieren.

Der Vollständigkeit wegen wurde auch Nitrosooxazolidon 40 in Methanol/Allylether desaminiert. Erwartungsgemäß entsteht Isobutenylmethylether als Hauptprodukt. 52 tritt hier mit 3% in der Hintergrund. Offensichtlich kommt hier in dem protischen Medium die Reaktion des Vinylkations 31 wieder verstärkt zum Zuge.

3.2.4 Zusammenfassung von 3.1 und 3.2

Die Desaminierung des Nitrosooxazolidons 4 in Oxetan/Alkohol-Gemischen zeigt die Umlagerungsprodukte 8 und 11 in geringen Mengen und deutet auf eine Beteiligung des Vinylkations 31 hin, aus dem auch so das Oxonium-Ion 26 zu einem Teil gebildet werden sollte. Diese Überlegungen werden durch die Zersetzungen des Nitrosooxazolidons 40 in Oxetan/Methanol und in 2-Methoxypropen/Methanol gestützt. Im ersten Fall fehlt das intramolekulare Eliminierungsprodukt 43, so daß das Ylid 32 nicht vorhanden ist bzw. protoniert wird, bevor es zu 43 reagieren kann. Im zweiten Fall beweisen die Produkte 46 und 47 das Auftreten des Kations 31.

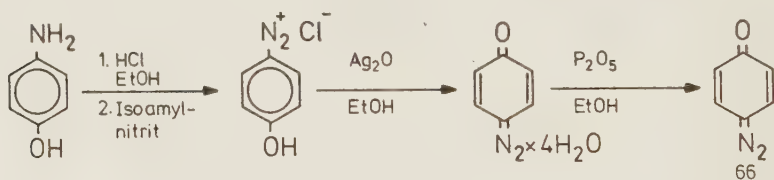
Die Umsetzung des Triflats 6 in Oxetan weist keine Ringerweiterungsprodukte auf und spricht gegen eine Protonierung auf der Stufe des Carbens 20. Die Triflate 41 und 42 schließen sich diesem Verhalten an. Umsetzung von 42 in Oxetan ergibt 43 als Nebenprodukt. Somit ist der direkte Beweis für das Ylid 32 gegeben. Zudem reagiert 42 in 2-Methoxypropen nicht zu dem Kation-Folgeprodukten 46 und 47.

Da der Beweis des Ylids 32 erbracht ist, muß man wohl an-

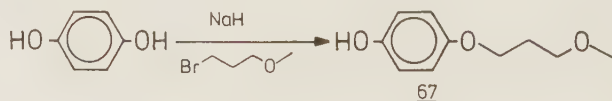
nehmen, daß das Ylid 32 nicht zur Stevens-Umlagerung befähigt ist. Die negative Ladung in 32 befindet sich in einem δ -Orbital und ist nicht delokalisiert. Selbst die besser wandernde Benzylgruppe führt nicht zum Erfolg. Auch die [2,3]-sigmatrope Umlagerung des Ylids 63, die im allgemeinen besser erfolgt als die Stevens-Umlagerung, tritt hier nicht ein.

3.3 4-Oxo-2,5-cyclohexadienyliden

3.3.1 Synthese



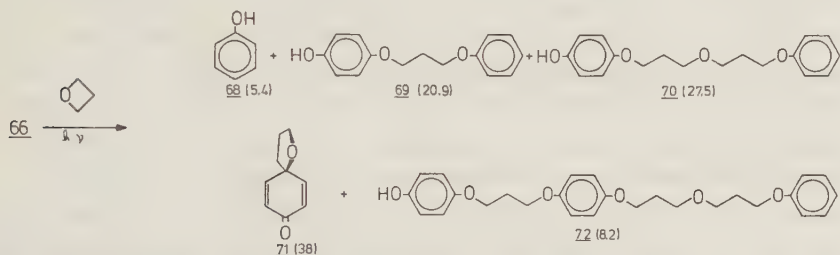
p-Aminophenol wurde mit HCl-Gas in das Hydrochlorid überführt und mit Isoamylnitrit zu 4-Hydroxybenzoldiazoniumchlorid ⁴⁹⁾ umgesetzt. Die Reaktion mit Silberoxid unter Lichtausschluß führt zum p-Diazophenoltetrahydrat ⁵⁰⁾. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus abs. Ethanol erhielt man wasserfreies Diazophenol 66, welches im Exsikkator über P_2O_5 im Dunkeln bei max. $0^\circ C$ aufbewahrt wurde.



Das Phenol 67 wurde durch Veretherung von p-Hydroxyphenol mit NaH und 3-Brom-1-methoxypropan in THF gewonnen und nach der HPLC-Trennung charakterisiert.

3.3.2 Ergebnisse der Reaktionen

Belichtete man Diazophenol 66 in reinem Oxetan, so wurden mittels AGC nur Phenol 68 und das Produkt der Stevens-Umlagerung 71 in geringer Ausbeute nachgewiesen. Eine größere Menge (500 mg) 66 wurde in Oxetan belichtet und mittels HPLC auf weitere, durch AGC nicht detektierbare Produkte untersucht. Nach beendeter Photolyse waren die Lösung dunkelbraun gefärbt und deuteten auf einen hohen Polymerenanteil hin. Die abs. Ausbeute war mit 8% sehr niedrig. Durch HPLC konnten folgende Verbindungen abgetrennt und durch ihre Spektren charakterisiert werden. In Klammern sind die rel. Ausbeuten angegeben.



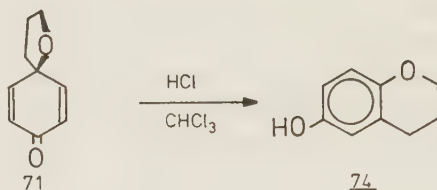
Die Belichtung des Diazophenols 66 wurde in verschiedenen Methanol/Oxetan-Gemischen durchgeführt. In der folgenden Tabelle 5 sind nur die durch das AGC detektierbaren Produkte aufgeführt. Als zusätzliche Produkte entstanden p-Methoxyphenol 73 und der Ether 67. Auf eine Bestimmung der Anteile von 69, 70 und 72 mittels HLPC wurde verzichtet.

Tabelle 5

n(Ox.) / n(MeOH)	abs. Ausb.	<u>68</u>	<u>73</u>	<u>71</u>	<u>67</u>
Ox. pur	9,8	10,2	-	89,8	-
6,2	23,6	7,8	20,6	32,2	39,4
1,86	26,0	5,5	47,7	Spur	46,8
0,93	43,4	4,7	59,4	-	35,9
0,62	48,9	4,4	65,4	-	30,2

(Angaben in%)

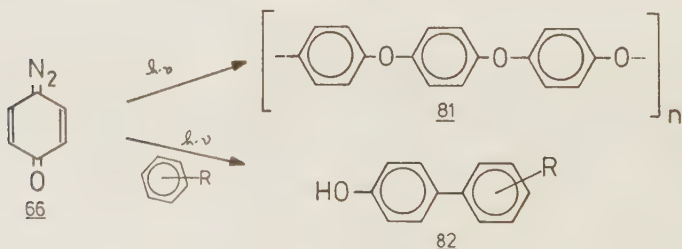
Die Ausbeuten wurden mit steigendem Methanolanteil besser und sind bei einem Molverhältnis von 0,62 mit 48,9% zufriedenstellend. P-Methoxyphenol 73 wurde durch HPLC abgetrennt, während der Trimethylenglykolether 67 unabhängig synthetisiert wurde. 1-Oxa-spiro-[4,5]-deca-6,9-dien-8-on 71 ¹³⁵⁾ sollte befähigt sein eine säurekatalysierte Dienon-Phenol-Umlagerung einzugehen.



HCl-katalysierte Umsetzung von 71 in CHCl_3 ⁵⁷⁾ ergab 74 ¹⁴⁷⁾ als einziges Produkt. Die Substanz wurde durch HPLC isoliert und charakterisiert.

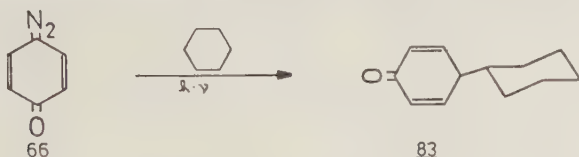
3.3.3 Diskussion der Ergebnisse

In der Literatur werden drei Grenzstrukturen 75, 76 und 77 (Schema 7) für die Zwischenstufe bei der photochemischen Zersetzung von p-Diazophenol 66 diskutiert ⁵¹⁾-⁵⁵⁾. Besse, Schwarz und Zollinger ⁵⁴⁾ führten die Phenolbildung bei den Umsetzungen von 66 auf die biradikalische Zwischenstufe 75 zurück, welche unter H-Abstraktion mit dem Lösungsmittel reagieren soll. Dem Auftreten von 75 werden von Süss, Möller und Heiss ⁵³⁾ die Produkte 81 und 82 zugeschrieben.

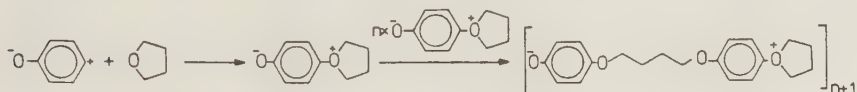


Jedoch zeigen CIDNP-Untersuchungen von Kaplan und Roth ⁵⁶⁾, daß das Singulettcarben 76 Ursprung des Einschleppungsproduktes

83 ist, während das entsprechende 3,5-tert.-Butyl-disubstituierte Carben aus dem Triplettzustand reagiert.



p-Diazophenol 66 bildet photochemisch mit THF 1:1-Co-Polymere ⁵¹⁾. Dieses Verhalten erklärten Stille und Cassidy durch das Auftreten der dipolaren Zwischenstufe 77. Zu den gleichen Ergebnissen kamen auch Kunitake und Price ⁵²⁾.



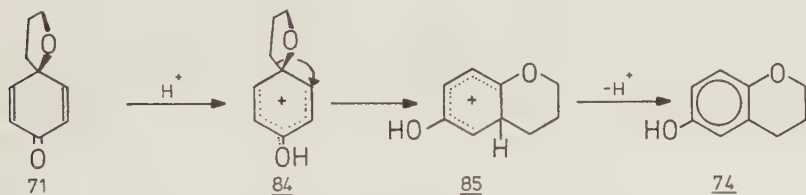
Bei Belichtung des p-Diazophenols 66 in reinem Oxetan geht Phenol wahrscheinlich aus dem Biradikal 75 ⁵⁴⁾ hervor, während das Carben 76 mit Oxetan zu dem resonanzstabilisiertem Ylid 78 und nach anschließender Stevens-Umlagerung zur Spiroverbindung 71 reagiert. Die Produkte 69, 70 und 72 lassen sich aus der dipolaren Zwischenstufe 79 bzw. 80 durch Ringöffnung des Oxonium-Ions durch die verschiedenen H-O-Funktionen (68, 70) im Sinne einer S_N2-Substitution ableiten¹⁴⁾ ¹³²⁾. Die Tatsache, daß 71 bei den Belichtungen von 66 in reinem Oxetan als Hauptprodukt entsteht, zeigt deutlich, daß hier die Stevens-Umlagerung aus dem Ylid 78 gut mit der Öffnung der dipolaren Zwischenstufe 79 konkurrieren kann.

Die Belichtung in Oxetan/Methanol-Mischungen ändert diesen Sachverhalt entscheidend. Während bei einem Molverhältnis von 6,2 die Konkurrenz der Stevens-Umlagerung noch gegeben ist, entsteht 71 bei einem Verhältnis von 1,86 nur noch in Spuren. Durch die Zunahme der Methanolkonzentration werden polare Reaktionen der Zwischenstufe 77 begünstigt. Die Abnahme der Phenolmenge mit steigendem Methanolanteil bestätigt diese Vermutung.

Süss, Müller und Heiss ⁵³⁾ formulierten einen radikalischen Mechanismus für die Bildung von Alkylethern (analog der Verbindung 73) bei den Belichtungen des p-Diazophenols 66 in

Alkoholen. Die Photolysen von 66 in Oxetan/Methanol weisen in eine andere Richtung. Die starke Lösungsmittelabhängigkeit von 73 und 67 zeigt, daß Oxetan und Methanol um die dipolare Zwischenstufe 77 konkurrieren. Ist 79 einmal gebildet, so führt dies zu einer vollständigen Ringöffnung durch Methanol. 73 sollte also nicht aus dem Biradikal 75 entstehen.

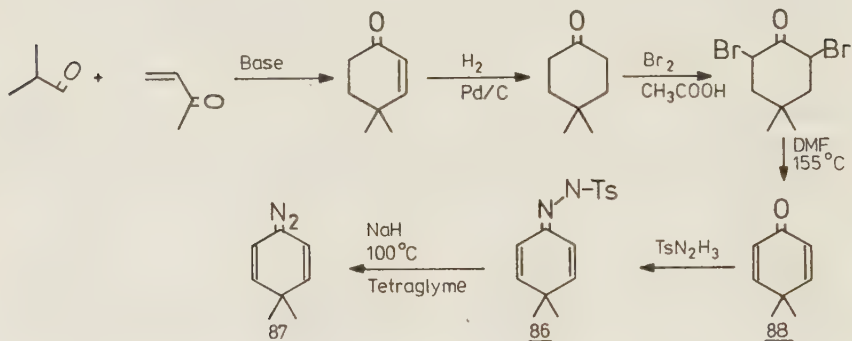
2,5-Dienone, die in 4-Position alkyliert sind, gehen säurekatalysiert leicht Dienol-Phenol-Umlagerungen ein, deren treibende Kraft die Aromatisierung ist ⁵⁷⁾.



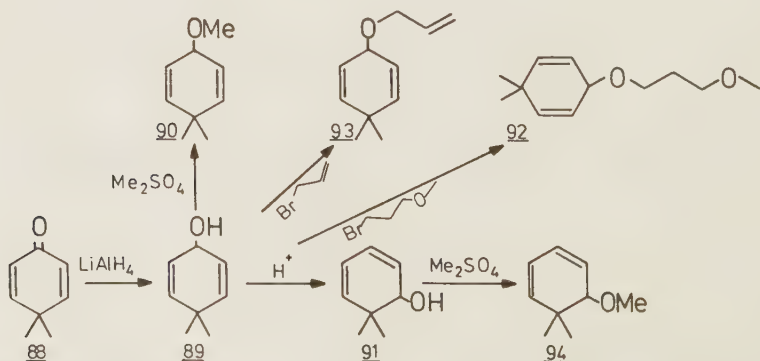
1-Oxa-spiro-[4,5]-deca-6,9-dien-8-on 71 reagiert säurekatalysiert ausschließlich zu 74. Eingeleitet wird die Umlagerung durch die Protonierung der Carbonylfunktion. Die delokalisierte Ladung in 84 ermöglicht die Wanderung des Alkylrestes. Anschließende Abspaltung von H^+ aus 85 führt zu einem stabileren aromatischen System. Analog reagiert 4,4-Dimethyl-2,5-cyclohexadienon zu 3,4-Dimethylphenol.

3.4 4,4-Dimethyl-2,5-cyclohexadienyliden

3.4.1 Synthesen



Basenkatalysierte Umsetzung des Isobutyraldehyds mit Vinylmethylketon lieferte 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-1-on ⁵⁸⁾ in 25%-iger Ausbeute. Hydrierung mit einem 10% Pd/C-Katalysator und anschließende Bromierung in Eisessig ergab 2,6-Dibrom-4,4-dimethylcyclohexanon ⁵⁸⁾. Das nach der Eliminierung erhaltene 4,4-Dimethyl-2,5-cyclohexadienon 88 ⁵⁹⁾ wurde in gewohnter Weise zu dem Tosylhydrazon 86 umgesetzt und mit NaH in Tetraglyme zu Diazo-4,4-dimethyl-2,5-cyclohexadien 87 ⁶⁰⁾ gespalten. Diese Diazoverbindung ist thermisch sehr instabil. Sie wurde bei -78°C aufbewahrt und noch am gleichen Tag umgesetzt.



Das Keton 88 wurde mit LiAlH_4 zu dem Alkohol 89 reduziert. Methylierung mit Dimethylsulfat ⁶²⁾ ergab den Methylether 90, während bei der Veretherung mit den entsprechenden Alkylbromiden 92 und 93 entstanden. 1-Hydroxy-6,6-dimethyl-2,4-cyclohexadien 91 ⁶¹⁾ erhielt man durch säurekatalysierte Isomerisierung von 89. Mit Dimethylsulfat setzte man 91 zu dem Methylether 94 um. Die Ether 90, 92, 93 und 94 wurden erst durch HPLC und dann gaschromatographisch zur Charakterisierung abgetrennt.

3.4.2 Ergebnisse der Reaktionen

Bei der Belichtung der Diazoverbindung 87 in Oxetan/Methanol ließen sich gaschromatographisch folgende Produkte identifizieren.

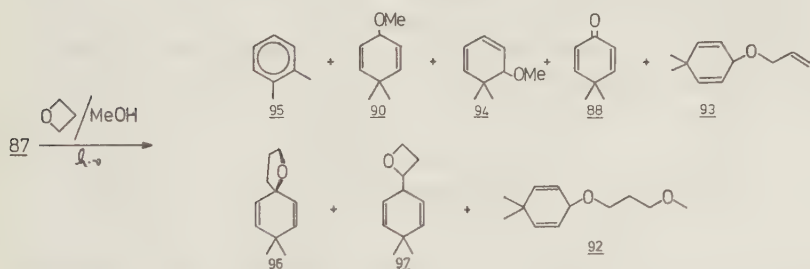


Tabelle 6 zeigt die abs. und rel. Ausbeuten der Belichtungen (in %).

Tabelle 6

n(Ox) / n(MeOH)	abs. Ausb.	<u>95</u>	<u>94</u>	<u>90</u>	<u>88</u>	<u>93</u>	<u>96</u>	<u>97</u>	<u>92</u>
Ox. pur	60,7	-	-	-	12	1,2	76,2	10,6	-
4,13	71,7	-	S	86,8	5,5	S	6,8	S	0,9
0,93	73,0	-	S	94	4,5	S	1,5	S	S
0,62	75,5	S	3	93,5	3,5	S	S	S	S
MeOH pur	77,7	S	3	94	3	-	-	-	-

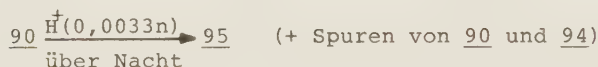
(S= Spuren)

Da bei den Photolysen von 87 in verschiedenen Oxetan/Methanol-Gemischen der Methylether 90 fast ausschließlich entstanden war, wurde eine säurekatalysierte Zersetzung der Diazoverbindung 87 nur in Methanol durchgeführt. In der Tabelle 7 sind die Produkte in Abhängigkeit von der Perchlorsäure-Konzentration angegeben.

Tabelle 7

Normalität	Reakt.-Zeit			
0,167	ca. 5 sec.	100	-	-
0,0033	ca. 5 Min.	2,5	4,5	93
0,00033	ca. 20 Min.	Spur	Spur	100
0,000067	nach 4 Stunden keine Reaktion			

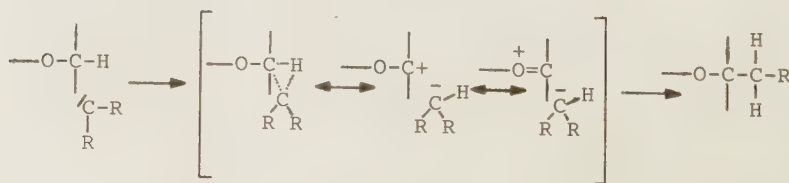
(Angaben in %)



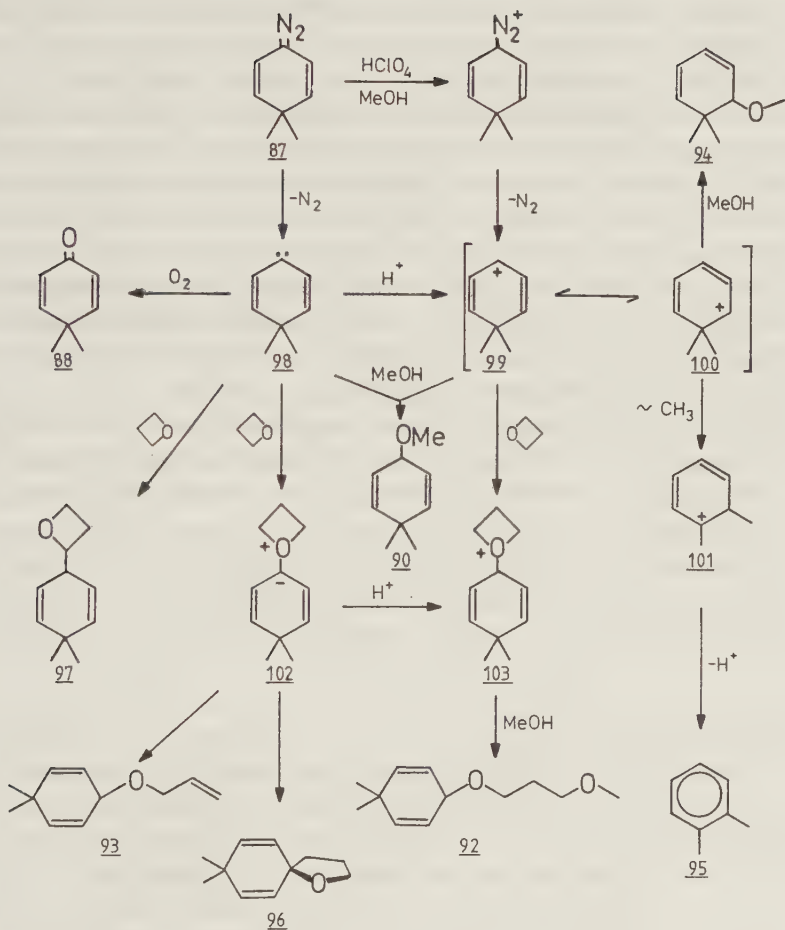
Säurekatalysierte Umsetzung von 90 zeigt fast ausschließlich o-Xylol 95 als Produkt.

3.4.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Belichtung von 87 in reinem Oxetan ergibt die typischen Folgeprodukte eines Carbens in guter Ausbeute, deren Bildung im Schema 8 veranschaulicht wird. Dem Carben 98 bieten sich zwei Möglichkeiten mit Oxetan zu reagieren. Es kann in die C-H-Bindungen des Oxetans einschieben oder als Elektrophil mit dem freien Elektronenpaar des Oxetansauerstoffs zu einem resonanzstabilisierten Ylid 102 reagieren. Die Einschiebung erfolgt hier nur in die α -C-H-Bindung, da der Übergangszustand dieser Reaktion im Vergleich zur β -C-H-Bindung durch die Beteiligung des Sauerstoffs stabilisiert wird ^{63) 64)}.



Schema 8

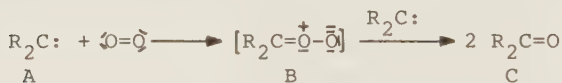


Das Verhältnis der Ylid-Folgeprodukte zu den Einschleibungsprodukten wird (ohne Berücksichtigung sterischer Faktoren) durch die Selektivität bzw. die Reaktivität eines Carbens bestimmt. Das erheblich reaktivere Methylen bildet mit Oxetan ca. 50% Einschleibungsprodukte¹⁵⁾⁷⁶⁾, wobei auch die β -C-H-Bindung des Oxetan mit einbezogen wird. Das Verhältnis der α/β -Ein-

schiebung ist 1,7 ¹⁵⁾. Im Vergleich dazu sind das weniger reaktive Phenyl- und Carboethoxycarben selektiver ¹⁵⁾. Sie schieben nur in die α -C-H-Bindung ein. Das Verhältnis der Ylid-Folgeprodukte zu den Einschleibungsprodukten ist für das Carboethoxycarben 4,7 und für das Phenylcarben 9,3 ¹⁵⁾. Das Verhältnis für die Reaktion des Carbens 98 liegt mit einem Wert von 7,3 dazwischen.

Ist das Ylid 102 einmal gebildet, so kann es unter aprotischen Bedingungen im Sinne einer intramolekularen β -Eliminierung zu dem Allylether 93 umlagern oder durch Stevens-Umlagerung zu 96 reagieren. Das Verhältnis von Stevens-Umlagerung und β -Eliminierung hängt stark von der Delokalisierung der negativen Ladung im Ylid ab und ist hier sehr groß. Eine bessere Ladungsverteilung führt zu mehr Stevens-Umlagerungsprodukt. Dies steht im Einklang mit dem radikalischen Mechanismus für die Stevens-Umlagerung ¹⁷⁾⁴⁷⁾¹⁶⁾.

Als Nebenprodukt bei den Belichtungen entsteht relativ viel 4,4-Dimethyl-2,5-cylohexadienon 88, das aus der Reaktion des Carbens 98 mit Sauerstoff entsteht. Den Mechanismus stellt man sich folgendermaßen vor ⁶⁵⁾⁻⁶⁷⁾.



Das Triplettcarben A reagiert mit O₂ zu dem Intermediat B, welches ein Sauerstoffatom auf ein weiteres Carbenmolekül unter Bildung von Keton C überträgt. Sanders gelang es 1986 das Intermediat B bei den Belichtungen von Diphenyldiazomethan bei tiefen Temperaturen spektroskopisch nachzuweisen.

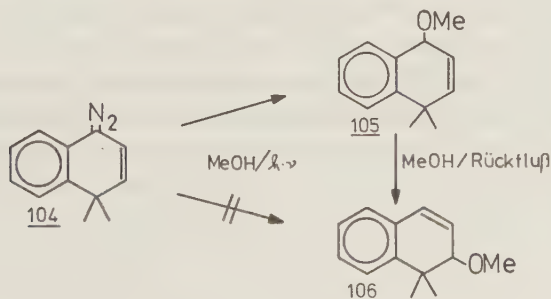
Die Belichtungen von 87 in Oxetan/Methanol-Gemischen unterscheiden sich von denen in reinem Oxetan drastisch. Als Hauptprodukt entsteht der nicht umgelagerte Methylether 90. Während der Allylether 93 und das Einschleibungsprodukt 97 nur in Spuren nachgewiesen werden, kann die Stevens-Umlagerung bei einem Molverhältnis von 0,93 mit 1,5% noch schwach konkurrieren. Beachtenswert ist, daß der Ether 92, als Öffnungsprodukt aus dem Oxonium-Ion 103, nur in sehr geringen Mengen gefunden wird. Die Reaktion des Carbens 98 bzw. des

Kations 99 mit Oxetan kommt kaum noch zum Zuge. Auf welchem Wege das Oxonium-Ion 103 gebildet wird, ist ungewiß.

Daß Vinylcarbene in Methanol protoniert werden, ist bekannt (68)-71)73) und auch für das Carben 98 wahrscheinlich. O-Xylol 95 und der Ether 94 sind Folgeprodukte des Kations 99 und treten nur in Spuren bzw. mit max. 3% auf. Dies spricht für eine kinetische Kontrolle bei der Produktbildung, denn der Methylether 94 (auch o-Xylol) ist wegen der Konjugation der Doppelbindungen die thermodynamisch stabilere Verbindung. Durch eine sterische Hinderung der beiden Methylgruppen in dem Kation 100 kann der Angriff des Methanols und damit die Etherbildung erschwert werden. Gegen eine Protonierung auf der Stufe der Diazoverbindung spricht deren Beständigkeit noch in $\text{HClO}_4/\text{MeOH}$ (0,000067n).

Die säurekatalysierte Zersetzung der Diazoverbindung 87 zeigt, daß bei hoher Säurekonzentration das thermodynamisch stabilere o-Xylol entsteht, während bei niedriger Säurekonzentration die Reaktion kinetisch kontrolliert wird und im Einklang mit den Photolyseergebnissen steht.

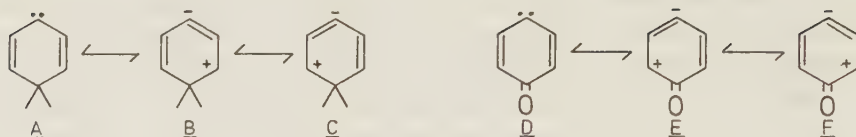
Mathur und Mitarbeiter ⁷²⁾ untersuchten die thermische Zersetzung von 1-Diazo-4,4-dimethyl-1,4-dihydronaphtalin in Methanol und erhielten ausschließlich den Methylether 105 ohne Umlagerung.



Durch Erhitzen unter Rückfluß in Methanol wurde der Ether 105 in das thermodynamisch stabilere Produkt 106 überführt.

Alle Ergebnisse sprechen also für die Protonierung auf der Stufe des Carbens 98 zu einem mesomeriestabilisierten Kation 99, wodurch seine nucleophilen Eigenschaften in den Vordergrund treten. Die Nucleophilie von 98 kommt in den Grenz-

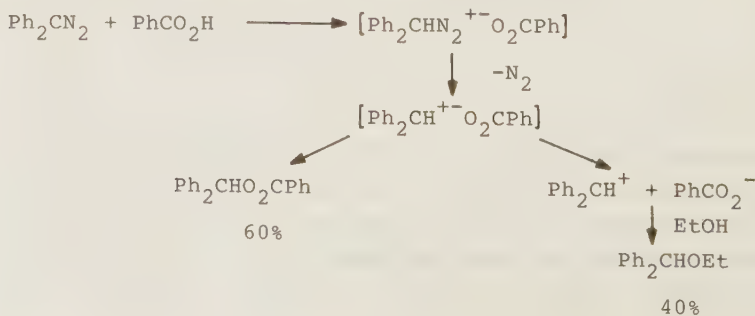
strukturen B und C zum Ausdruck.



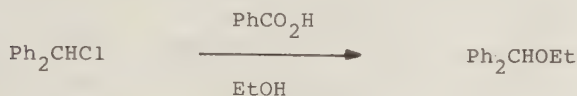
Grenzstrukturen dieser Art sind immer dann im erhöhten Maße beteiligt, wenn die positive Ladung durch elektronenliefernde Substituenten stabilisiert ist ⁶⁸⁾. Ein Vergleich mit dem im Kapitel 3.3 besprochenen Carben 76 zeigt, daß es durch den elektronenziehenden Effekt der Carbonylfunktion zu einer Destabilisierung der Grenzstrukturen E und F kommt und diese zum Reaktionsverhalten des Carbens 76 wenig beitragen. 76 agiert als Elektrophil in protischen Lösungsmitteln.

Zu klären bleibt, warum das Oxetan mit dem Methanol bei den Belichtungen von 87 kaum konkurrieren kann. Die Protonierung von 98 führt zu einem stabilen Cyclohexadienylkation (99), welches so selektiv sein kann, daß es nur noch mit dem stärkeren Nucleophil Methanol reagiert. Als weitere Möglichkeit muß auch die Bildung von "orientierten Ionenpaaren" diskutiert werden ⁷⁴⁾. Sie gewinnen dann an Bedeutung, wenn das Lösungsmittel nicht polar genug ist, um die positiven und negativen Ladungen durch Solvation zu stabilisieren, so daß ein Auseinanderdiffundieren der Ionen nicht zustande kommt.

Huisgen ¹²⁾ erklärt die Produktbildung bei der Umsetzung von Diphenyldiazomethan mit Benzoesäure in Ethanol durch das Auftreten eines engen Ionenpaares, da ein höherer Anteil des Benzhydrylestere entsteht, als er auf Grund der geringen Nucleophilie des Benzoats zu erwarten wäre.



Die Solvolyse des Diphenylmethylchlorids in Benzoesäure und Ethanol ergibt als Produkt nur den Ethylether. In diesem Fall reagiert das schwach nucleophile Benzoat-Anion nicht.



Die Theorie wird weiter durch die Ergebnisse von Curtin ⁷⁵⁾ gestützt. Er zersetzte verschiedene Diazobutene in Ether mit 3,5-Dinitrobenzoesäure und fand nur die nicht umgelagerten Ester, während die Solvolyse in dem polaren Medium Wasser und Perchlorsäure umgelagerte Produkte lieferte.

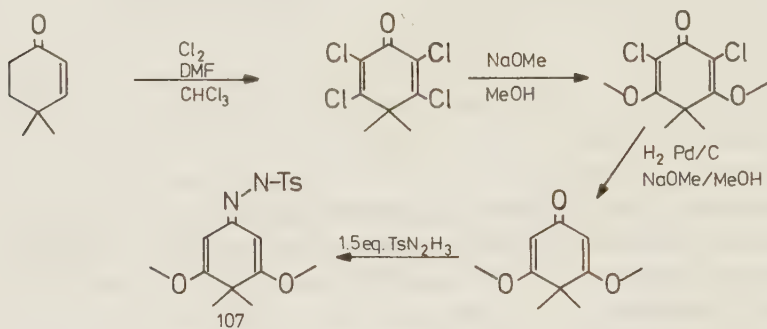
Ein "orientiertes Ionenpaar" aus dem Kation 99 und dem Methylat-Anion kann die hohen rel. Ausbeuten von 90 und das Verhalten erklären, daß Oxetan bei den Belichtungen kaum mit Methanol konkurrieren kann.



Um weitere Hinweise für eine Protonierung des Carbens 98 zu bekommen, wäre die vermehrte Bildung von Umlagerungsprodukten nützlich. Der Einbau von Methoxygruppen in 3- und in 5-Position sollte durch ihren elektronenliefernden Effekt die positive Ladung in dieser Position stabilisieren und es ermöglichen, entsprechende Abfangprodukte zu isolieren.

3.5 3,5-Dimethoxy-4,4-dimethyl-2,5-cyclohexenyliden

3.5.1 Synthesen

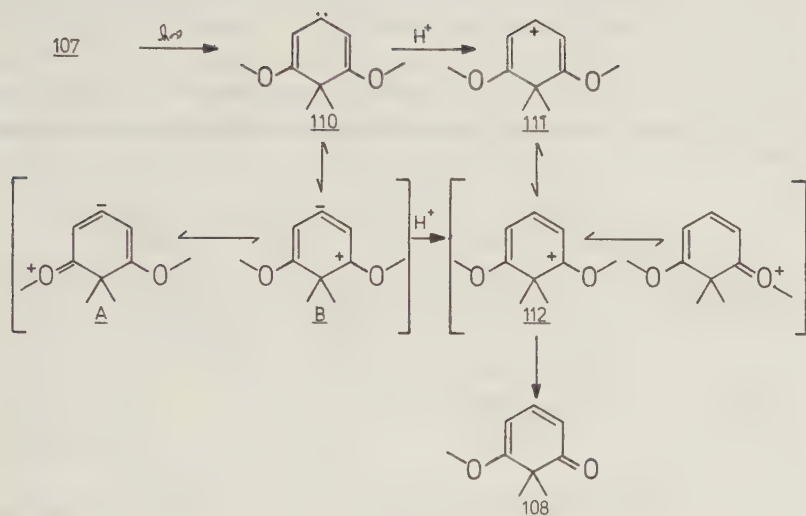


2,3,5,6-Tetrachlor-4,4-dimethyl-2,5-cyclohexadien ⁷⁷⁾ wurde aus 4,4-Dimethyl-2-hexenon ⁵⁸⁾ durch Chlorierung dargestellt. Austausch zweier Chloratome durch Methoxygruppen in siedendem $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ führte zu 2,6-Dichlor-3,5-dimethoxy-4,4-dimethyl-2,5-cyclohexadienon ⁷⁸⁾, welches sich durch Hydrierung in das 3,5-Dimethoxy-4,4-dimethyl-2,5-cyclohexadienon umwandeln ließ. Das Tosylhydrazon 107 konnte nur isoliert werden, wenn man einen 1,5-fachen Überschuß des Tosylhydrazids einsetzte und über Nacht in Methanol unter Rückfluß erhitze.

3.5.2 Diskussion der Ergebnisse

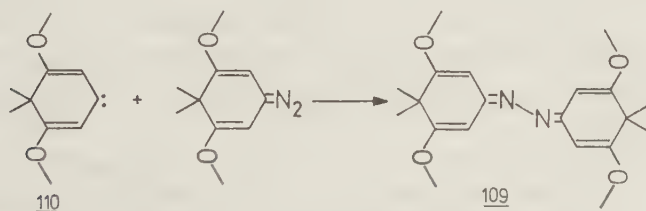
Die Photolyse des Tosylhydrazons 107 in $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ ergab nur 5-Methoxy-6,6-dimethyl-2,4-cyclohexadienon 108 in 46%-iger Ausbeute, während bei der Belichtung in 0,5 n NaOH nur das Azin 109 neben Spuren des Ketons 108 nachgewiesen werden konnte. 108 wurde mittels HPLC und PGC abgetrennt und charakterisiert.

Schema 9



Die Bildung von 108 als einziges Produkt zeigt deutlich, daß eine Protonierung auf der Stufe des Carbens 110 stattfindet und so ein durch die Methoxygruppen stabilisiertes Kation entsteht. Die Grenzstrukturen A und B des Carbens 110 werden ebenfalls durch die Methoxygruppen stabilisiert und bringen das erhöhte nucleophile Verhalten zum Ausdruck.

Das Azin 109 wird durch die Reaktion von 110 mit der Diazoverbindung erklärt. ⁶⁷⁾.

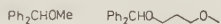


Die geringe Löslichkeit der Diazoverbindung in Wasser bedingt, daß bei Belichtung des Tosylhydrazons 107 in 0,5 n NaOH die Bildung von 108 weitgehend unterdrückt wird.

113 in Allylalkohol gewonnen, und der Ether 118 wurde durch eine Williamson-Synthese aus Diphenylchlormethan und 3-Methoxy-1-propanol erhalten. Die Identifizierung von 114 ⁸⁰⁾, 119, 120 und 121 erfolgte durch Vergleich mit authentischen Proben.

Die säurekatalysierte Zersetzung des Diphenyldiazomethans 113 wurde als Vergleich zur Photolyse durchgeführt.

Tabelle 9



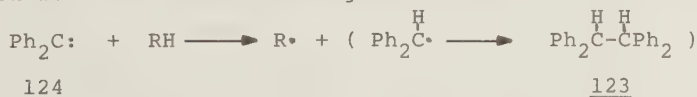
n(Ox.) / n(MeOH)	abs. Ausb.	<u>114</u>	<u>118</u>	<u>114/118</u>
6,1	25,6	57,9	42,1	1,37
3,1	36,1	58,4	41,6	1,41
0,62	72,6	65,4	34,6	1,9

(Angaben in %)

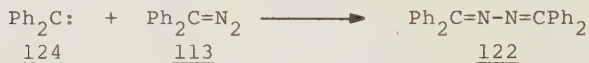
Da die Belichtung von 113 in reinem Oxetan laut AGC zu einer abs. Ausbeute von nur 20,1% führte, wurden 475 mg von 113 in Oxetan belichtet und mittels HPLC auf gaschromatographisch nicht detektierbare Produkte untersucht. Zusätzlich wurden Benzophenonazin 122 und Tetraphenylethan 123 nachgewiesen. Die rel. und abs. Ausbeuten sind dem experimentellen Teil zu entnehmen.

3.6.2 Diskussion der Ergebnisse

Tetraphenylethan 123 entsteht aus dem Triplettcarben 124 durch H-Abstraktion aus dem Lösungsmittel und Rekombination ⁶⁷⁾, während Diphenylmethan 119 aus dem Diphenylmethylradikal durch weitere H-Abstraktion gebildet werden sollte.



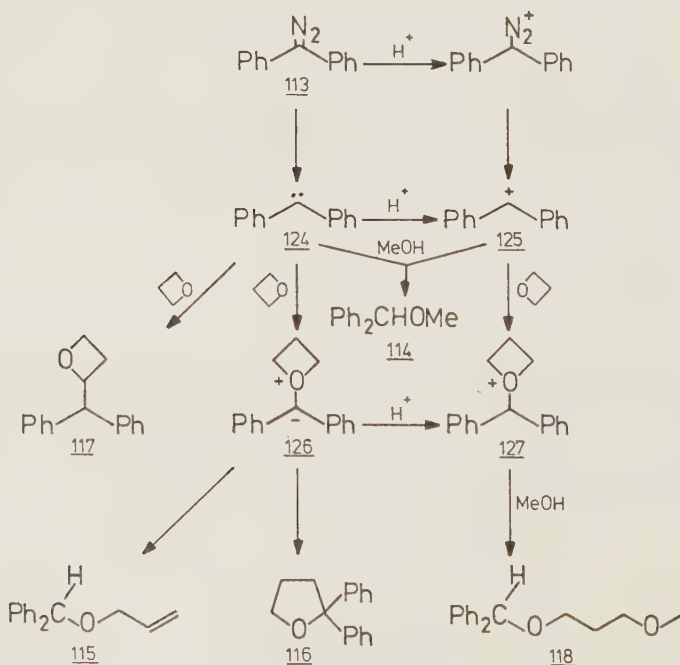
Benzophenonazin 122 ist Folgeprodukt aus dem Carben 124 und Diphenyldiazomethan 113 ⁶⁷⁾.



Für die Bildung des Benzophenons 120 ist die Reaktion des Carbens 124 mit Sauerstoff analog der Verbindung 88 verantwortlich ⁶⁵⁾⁻⁶⁷⁾.

Schema 10 zeigt die Möglichkeiten auf, die zur Bildung der in Tabelle 8 aufgeführten Produkte beitragen.

Schema 10



Die Produktverteilungen zeigen, daß hier im Gegensatz zum 4,4-Dimethyl-2,5-cyclohexadienyliden 98 Oxetan mit Methanol um das Carben 124 bzw. Kation 125 konkurrieren kann. Während in den Belichtungen der Methylether 114 mit höherer Oxetan-konzentration gering abfällt, steigt der Trimethylenglykol-etheranteil 118 erst leicht an, bleibt aber dann konstant. Durch einen Vergleich mit der säurekatalysierten Zersetzung von 113 stellt man fest, daß die Tendenz die gleiche, aber der Anteil des Ethers 114 geringer ist. Dieses Verhalten läßt sich dadurch erklären, daß der Methylether 114 bei der Photolyse teilweise durch Einschlebung des Carbens 124 in die H-O-Bindung gebildet wird. Eine Beeinflussung der Produkt-verhältnisse durch die Beteiligung von "orientierten Ionenpaaren" ¹²⁾ kann man nicht ausschließen.

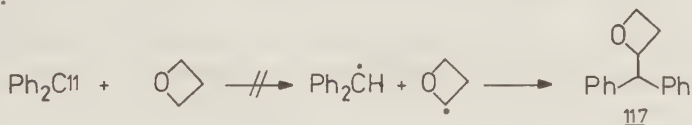
Beachtenswert ist, daß die "Carben-Produkte" 115, 116 und 117 schon durch geringe Methanolzusätze unterdrückt werden. Ob dieses Verhalten auf eine Protonierung des Carbens 124 zurückzuführen ist, sollen folgende Überlegungen klären.

a) Geht man von der Annahme aus, daß das Carben 124 nicht protoniert wird, so sollte das Verhältnis der Ylid-Folgeprodukte (115, 116, 118) zu dem Einschlebungprodukt 117 (A-Wert) lösungsmittelunabhängig sein. Eine Protonierung auf der Stufe des Ylids 126 sollte die Bildung von 117 nicht beeinflussen. Daß diese Annahmen berechtigt sind, zeigte Friedrich ¹⁵⁾⁴²⁾, der Ethoxycarbonylcarben in verschiedenen Methanol/Oxetan-Gemischen erzeugte. Das Verhältnis dieser Produkte blieb konstant.

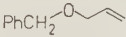
b) Im Falle einer Protonierung des Carbens 124 zu dem stabilen Kation 125, kann dieses mit Oxetan das Oxonium-Ion 127 bilden, welches durch Methanol zu dem Ether 118 geöffnet wird. Auf diese Weise wird neben der Protonierung des Ylids 126 ein zusätzlicher Beitrag zur Bildung von 118 geleistet. Dies führt zu einer Erhöhung des A-Wertes, der in dem Maße ansteigt, wie Protonierung erfolgt.

Unter anderem sind in der Tabelle 10 die Verhältnisse von 116/115 aufgeführt. Diese Werte sagen etwas über die Konkurrenz der Stevens-Umlagerung zur intramolekularen Eliminierung aus. Sie werden vom Oxetan/Methanol-Verhältnis nur im geringen Maße beeinflusst. Die geringfügige Abnahme der Werte mit steigendem Methanolanteil, also zunehmender Polarität, zeigt, daß der Übergangszustand der intramolekularen Eliminierung im polaren Medium besser stabilisiert wird als der Übergangszustand der Stevens-Umlagerung.

Die Produktverteilung bei der Belichtung von 113 in reinem Oxetan verdient besondere Beachtung. Aus Tabelle 10 geht hervor, daß der A-Wert mit 2,4 und das Verhältnis von 116/115 mit 2,2 klein sind. Eine mit Benzophenon sensibilisierte Belichtung von 113 in Oxetan ergibt die gleichen Ergebnisse, so daß der auffällig hohe Anteil von 117 tatsächlich auf eine Einschlebung des Carbens 124 in die α -C-H-Bindung des Oxetans und nicht auf einen radikalischen Prozeß zurückzuführen sein sollte.



Es ist sinnvoll diese Ergebnisse mit denen von Friedrich ⁴²⁾ zu vergleichen, der das Phenyldiazomethan 128 in Oxetan belichtete und folgende Werte erhielt.

				
<u>129</u>	<u>130</u>	<u>131</u>	<u>130+131/129</u>	<u>131/130</u>
9,7	12,2	78,1	9,3	6,4 (in %)

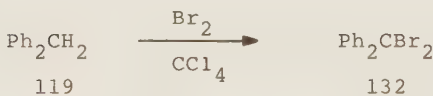
Das Verhältnis der Ylid-Folgeprodukte zu den Einschlebungprodukten ist ein Maß für die Selektivität eines Carbens, während das Verhältnis der Stevens-Umlagerung zur intramolekularen Eliminierung etwas über die Delokalisierung der negativen Ladung im Ylid aussagt. Diphenylmethylen sollte (ohne Berücksichtigung sterischer Faktoren) weniger reaktiv ⁶⁴⁾⁸¹⁾ und dadurch selektiver als Phenylcarben sein. Man müßte also

einen größeren A-Wert als 9,3 erwarten. Außerdem sollten zwei Phenylringe im Ylid 126 die negative Ladung besser delokalisieren können als ein Phenylsubstituent im Falle des Ylids aus dem Phenylcarben und Oxetan, so daß das Verhältnis von 116/115 größer als 6,4 sein sollte.

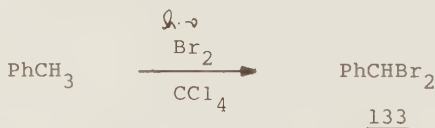
Die Reaktion des Diphenylmethylen 124 weist jedoch auf eine Tendenz in entgegengesetzter Richtung. Es ist also wahrscheinlich, daß mehr sterische als elektronische Faktoren das Reaktionsverhalten des Carbens 124 mit Oxetan bestimmen.

3.7 Erzeugung von Phenyl- und Diphenylcarben aus Diphenyldibrommethan 132 und Phenyldibrommethan 133 durch Umsetzung mit MeLi

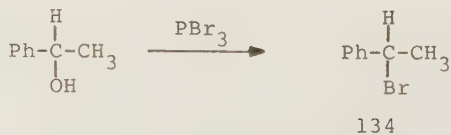
3.7.1 Synthesen



Diphenyldibrommethan ⁸⁴⁾ 132 konnte durch Bromierung von Diphenylmethan 119 in 75%-iger Ausbeute erhalten werden.



Phenyldibrommethan ⁸⁵⁾ 133 wurde durch Bestrahlung von Toluol und Brom dargestellt.

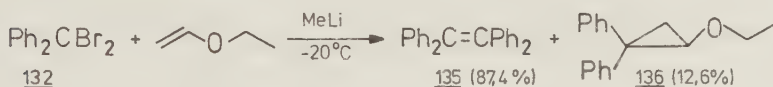


Reaktion des 1-Phenylethylalkohols mit Phosphortribromid führt zum 1-Brom-1-phenylethan 134.

3.7.2 Ergebnisse der Reaktionen

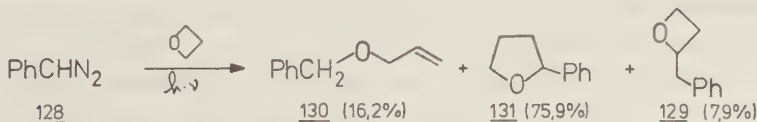


Diphenylbromethan wurde bei -20°C mit Methyllithium in Oxetan umgesetzt ⁸⁴⁾. Als einziges Produkt konnte Tetraphenylethylen 135 ⁸⁴⁾ in guter Ausbeute nachgewiesen werden. Führt man die Reaktion zusätzlich mit 12-Krone-4-ether durch, um das Lithium zu komplexieren, so blieben die Ergebnisse gleich. Die Folgeprodukte des Oxetans 115, 116 und 117 entstanden nicht.

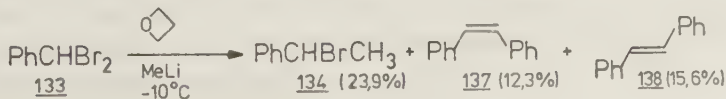


Die Reaktion von 132 in Ethylvinylether lieferte neben großen Mengen des Tetraphenylethylens 135 das Additionsprodukt 136 ⁸⁴⁾. Dadurch wurde gezeigt, daß diese Reaktionsbedingungen geeignet sind, um das Carben (bzw. Carbenoid) zu erzeugen. 136 wurde mittels HPLC abgetrennt und durch seine Spektren charakterisiert.

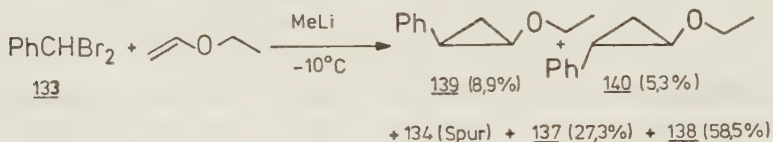
Phenyldiazomethan 128 wurde in Oxetan belichtet, um die Retentionszeiten für die Produkte 129, 130 und 131 bestimmen zu können. Zur weiteren Sicherheit wurde eine Probe von 128 in Allylalkohol säurekatalysiert zersetzt; hierbei entstand der Allylether 130 als einziges Produkt.



Die Zuordnung der Produkte erfolgte durch Vergleich mit den Angaben von Friedrich ⁴²⁾.



Die Umsetzung von Phenyldibrommethan 133 mit Methyllithium in Oxetan ²⁶⁾⁸⁶⁾ mit oder ohne 12-Krone-4-ether ergab das Methylierungsprodukt 134 neben cis- und trans-Stilben ⁸⁶⁾. Die Produkte 129, 130 und 131 konnten nicht nachgewiesen werden.



Die Reaktion in Ethylvinylether ergab neben cis- und trans-Stilben die Cyclopropane 139 und 140 ⁸⁷⁾, die zur Charakterisierung durch HPLC getrennt wurden.

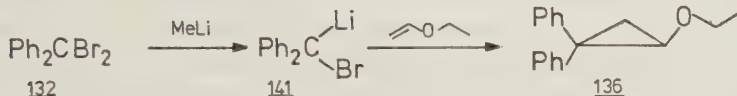
3.7.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Photolysen von Diphenyldiazomethan 113 und Phenyldiazomethan 128 in Oxetan ergaben Einschleibungsprodukte in die α -C-H-Bindung des Oxetans (117, 129), Umlagerungsprodukte (116, 131) und intramolekulare Eliminierungsprodukte (115, 130). Sie resultierten aus der Reaktion des freien Carbens mit Oxetan. Wurden die entsprechenden Dibromide 132 und 133 mit Methyllithium in Oxetan umgesetzt, so konnten keine Oxetan-Folgeprodukte nachgewiesen werden.

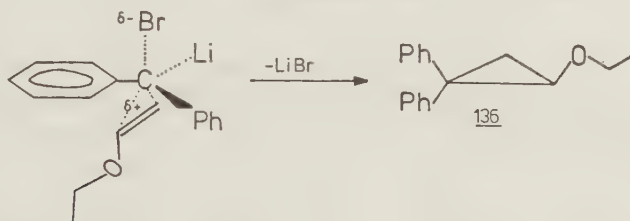
Es war interessant zu wissen, ob auch dann eine Reaktion mit Oxetan eintritt, wenn man die Dibromide 132 und 133 als Vorstufen wählt. Wäre der Versuch positiv verlaufen, so hätte man in Systemen, bei denen die Diazoverbindungen nicht oder nur schlecht zugänglich ist, auf die Umsetzung der Dibromide mit Methylithium zurückgreifen können.

Es ist bekannt, daß das Diphenylcarben 124, erzeugt durch die Photolyse des Diphenyldiazomethans 113, nicht stereospezifisch an Olefine addiert, während die Reaktion von Diphenyldibrommethan 132 mit Methyllithium in 2-Buten stereospezifisch Cyclopropane ergibt ⁸⁴⁾. Dieses Verhalten kann auf zwei verschiedene Zwischenstufen zurückgeführt werden. Bei der Photolyse wird das freie Carben erzeugt. Für den zweiten Fall schlagen Closs und Moss ⁸⁸⁾ vor, daß in dem ersten Schritt ein

Halogenmetallaustausch unter Bildung der Zwischenstufe 141 stattfindet.



Dieses Carbenoid ist jedoch energieärmer und deshalb weniger reaktiv als freie Carbene. Closs ⁸⁸⁾ geht davon aus, daß die Reaktion mit dem Olefin analog einer S_N2-Substitution abläuft, in der die π-Elektronen des Olefins als Nucleophil agieren und so den Austritt des Broms erleichtern.

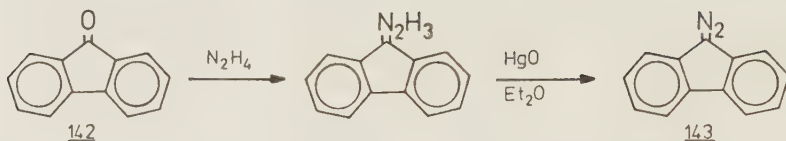


Auf diese Weise läßt sich die Bildung der Cyclopropane 136, 139 und 140 erklären. Tetraphenylethylen 135 und die Stilbene 137 und 138 entstehen durch eine Dimerisierung ⁸⁴⁾⁸⁶⁾.

Zu klären bleibt, warum Oxetan in das Reaktionsgeschehen nicht eingreift. Carbenoide wie 141 liegen energetisch noch unter dem Niveau der Triplettcarbene ⁸⁸⁾ und sind deshalb weniger reaktiv und selektiver. Betrachtet man die Produktverteilungen (3.7.2), so stellt man fest, daß die Cyclopropanierung nur schwach mit der Dimerisierung konkurrieren kann. Bei den Umsetzungen in Oxetan reicht die Reaktivität offensichtlich nicht mehr aus, um mit dem Lösungsmittel Folgeprodukte zu bilden.

3.8 Fluorenyliden

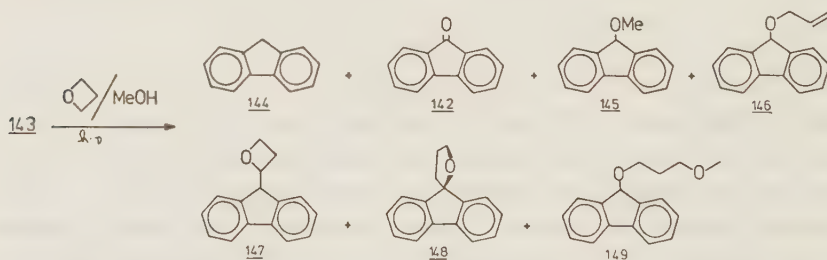
3.8.1 Synthese



Umsetzung von 9-Fluorenon mit Hydrazin-Hydrat lieferte 9-Fluorenonhydrazon ⁸⁹⁾, welches mit HgO zu 9-Diazafluoren 143 ⁹⁰⁾ oxidiert wurde.

3.8.2 Ergebnisse der Reaktionen

Bei der Belichtung des 9-Diazafluorens 143 in Oxetan/Methanol-Gemischen konnten folgende Produkte gaschromatographisch nachgewiesen werden.



Die Tabelle 11 beschreibt die abs. und rel. Ausbeuten (in %).

Tabelle 11

n(Ox.) / n(MeOH)	abs. Ausb.	<u>145</u>	<u>146</u>	<u>147</u>	<u>148</u>	<u>149</u>	<u>145/149</u>
Ox. pur	50,0	-	5,1	21,0	73,9	-	-
3,1	58,2	30,0	3,3	9,8	50,2	6,7	4,5
1,86	61,8	42,2	2,1	7,9	39,9	7,9	5,3
1,24	64,6	53,9	1,8	6,3	29,1	8,9	6,0
0,62	69,7	66,3	1,1	3,8	18,6	10,2	7,0

Fluoren 144 und 9-Fluorenon entstanden unreproduzierbar in geringen Mengen und wurden durch den Vergleich mit authen-

tischen Proben identifiziert. Es wurden unter anderem ca. 550 mg 9-Diazofluoren 142 in reinem Oxetan belichtet und mittels HPLC 9-Fluorenonazin 150 und 9,9-Difluorenyl 151 nachgewiesen. Die Produktverteilung dieser Belichtung ist dem experimentellem Teil zu entnehmen. 147 und 148 wurden durch HPLC aus der Belichtung in reinem Oxetan abgetrennt und durch ihre Spektren charakterisiert. Die Ether 145, 146 und 149 erhielt man aus den säurekatalysierten Zersetzungen des 9-Diazofluorens 143 in den entsprechenden Alkoholen und anschließender HPLC-Trennung.

Zum Vergleich mit den Photolysen wurde 143 mit p-Toluolsulfonsäure in den entsprechenden Lösungsmittelgemischen umgesetzt.



Tabelle 12

n(Ox.) / n(MeOH)	abs. Ausb.	<u>145</u>	<u>149</u>	<u>145/149</u>
1,86	53,8	62,3	37,7	1,6
1,24	68,2	67,4	32,6	2,1
0,62	78,0	75,5	24,5	3,1

(Angaben in %)

3.8.3 Diskussion der Ergebnisse

Fluoren 144 sollte aus dem Triplettcarben durch H-Abstraktion und 9-Fluorenon 142 aus dem Carben durch Reaktion mit Sauerstoff entstehen ⁹¹⁾. Untersuchungen von Tomioka ⁹¹⁾ zeigten, daß 9-Fluorenyl ether während der Photolyse gespalten werden können und auf diese Weise 142 und 144 ergeben. Eine Spaltung des Methylethers 145, die zur Bildung von 142 und 144 beiträgt, kann nicht ausgeschlossen werden.

Das Produktverhältnis von 145/149 ist bei den Photolysen höher als bei den säurekatalysierten Zersetzungen von 143.

Die relativ hohen Anteile von 147 und 148 auch bei den Belichtungen mit geringerer Oxetankonzentration weisen auf eine effiziente Ylid-Bildung hin. Die relativen Ausbeuten von 146, 147 und 148 steigen mit wachsender Oxetankonzentration auf Kosten von 145 und 149.

Schema 11

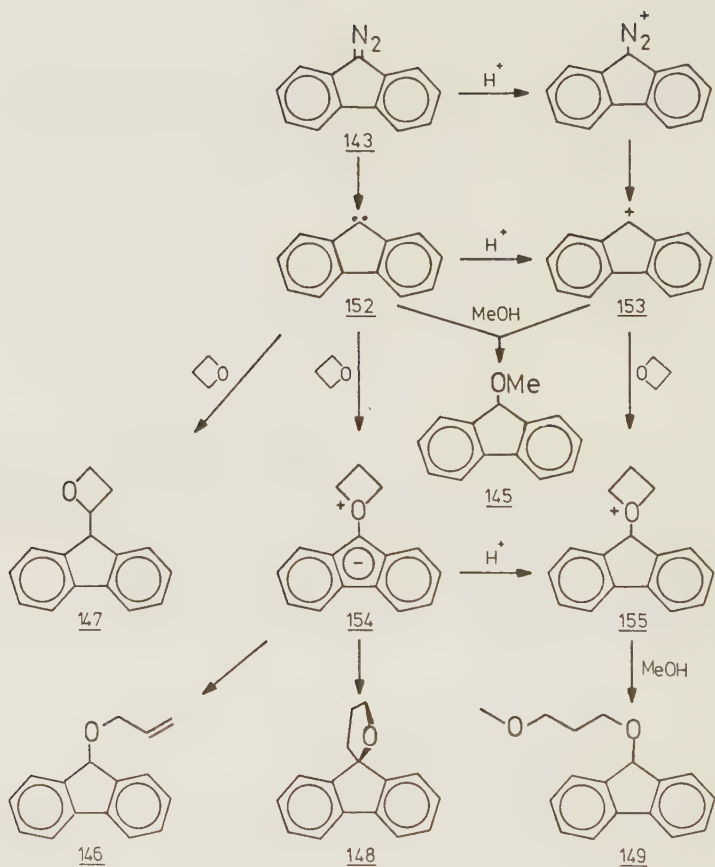


Tabelle 13

$n(Ox.)/n(MeOH)$	<u>146</u>	<u>147</u>	<u>148</u>	<u>149</u>	<u>148/146</u>	B	C
Ox. pur	5,0	20,8	73,2	-	14,7	3,7	3,7
3,1	4,7	13,9	71,9	9,5	15,3	6,2	5,4
1,86	3,6	13,7	69,0	13,7	19,2	6,3	5,3
1,24	3,9	13,7	63,1	19,3	16,2	6,3	4,9
0,62	3,3	11,3	55,2	30,2	16,8	7,8	5,2

(Angaben in %)

B= $\frac{146+148+149}{147}$

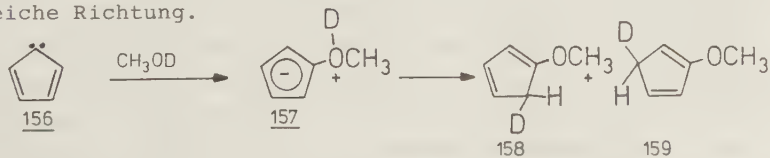
*C= $\frac{146+148}{147}$

Das Verhältnis der Ylid-Folgeprodukte zu den Einschleibungsprodukten wird durch den B-Wert wiedergegeben. Beim Übergang von reinem Oxetan zu Oxetan/Methanol-Gemischen steigt der B-Wert leicht an und bleibt dann auch bei höheren Methanolkonzentrationen annähernd konstant. Der gleiche Effekt ist bei den C-Werten zu beobachten. Der C-Wert stellt das Verhältnis der Produkte 146 und 148, die nicht aus einer Protonierung des Carbens 152 stammen können, zu dem Einschleibungsprodukt 147 dar. Die B- und C-Werte zeigen die gleiche Tendenz, so daß die Protonierung des Carbens 152, wenn sie stattfindet, nur in geringem Maße erfolgen sollte. Man kann davon ausgehen, daß 149 hauptsächlich über die Protonierung des Ylids 154 gebildet wird.

Der große Anteil von 148 spiegelt die besondere Stabilität des Ylids 154 wider, in dem die negative Ladung in einem aromatischem 6π -Elektronen-System delokalisiert ist. Die gute Ladungsverteilung kommt auch in den Verhältnissen von 148/146 zum Ausdruck, welche auch hier durch die Polarität des Lösungsmittels beeinflußt werden und relativ groß sind. Die intramolekulare Eliminierung kann nur schlecht mit der Stevens-Umlagerung konkurrieren.

Die Bildung von 9-Fluorenylmethylether 145 sollte ebenfalls über einen Ylid-Mechanismus verlaufen. Dies wird durch die Ergebnisse von Zupanovic und Mitarbeiter bestärkt. Sie postulieren für die Reaktion des Fluorenylids 152 mit heteroatomhaltigen Nucleophilen den zweistufigen Ylid-Mechanismus ⁹²⁾.

Fluorenylid zeigt also im hohem Maße elektrophile Eigenschaften bei den Reaktionen mit Methanol und Oxetan. Dieses Verhalten ist auf die besondere Stabilität der Ylid-Zwischenstufe zurückzuführen. Untersuchungen von Kirmse ⁸³⁾ weisen in die gleiche Richtung.

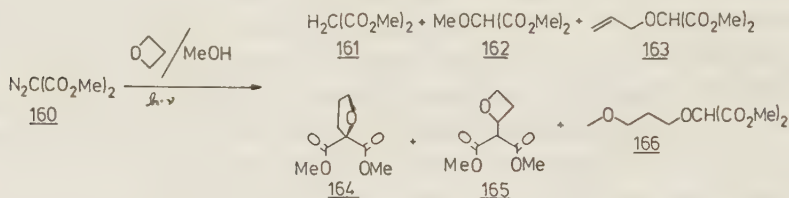


Auf Grund der D-Verteilung konnte eine Protonierung des Carbens 156 ausgeschlossen werden.

3.9 Dicarbomethoxycarben

3.9.1 Ergebnisse der Reaktionen

Bei den Photolysen des Diazomalonsäuredimethylesters 160 ⁹³⁾ in Oxetan/Methanol wurden folgende Produkte gebildet.



Die Produktverteilung wurde gaschromatographisch bestimmt.

Tabelle 14

n(Ox.) / n(MeOH)	<u>161</u>	<u>162</u>	<u>163</u>	<u>164</u>	<u>165</u>	<u>166</u>	<u>162/166</u>
Ox. pur	10,7	-	9,4	63,4	16,5	-	-
12,4	10,7	42,0	1,5	26,3	11,5	8,0	5,3
6,2	11,5	46,1	1,4	15,4	9,7	15,9	2,9
1,24	6,5	48,9	-	2,7	10,7	31,5	1,6
0,62	8,7	55,7	-	1,0	6,4	28,2	2,0
0,31	9,9	68,7	-	0,45	3,15	17,8	3,8

(Angaben in %)

Die relativen Ausbeuten bei der Belichtung von 160 in reinem Oxetan schwankten um mehrere Prozent. Die angegebenen Werte sind aus fünf Belichtungen gemittelt worden. Ließ man eine solche photolysierte Lösung mehrere Stunden stehen, so zersetzte sich 165 fast vollständig. Die Isolierung von 165 erfolgte durch HPLC-Trennung (Reverse-phase) aus Oxetan/Methanol-Belichtungen, da das Produkt unter diesen Bedingungen stabil war. 164 dagegen konnte aus Photolysen in reinem Oxetan durch HPLC abgetrennt werden.

162 ⁹⁴⁾, 163 ¹⁰⁾ und 166 wurden durch Bestrahlung von 160 in Methanol, Allylalkohol und 3-Methoxy-1-propanol synthetisiert. Die Identifizierung von 161 erfolgte durch den Vergleich mit einer authentischen Probe.

5.9.2 Diskussion der Ergebnisse

Malonsäuredimethylester 161 wird durch H-Abstraktion aus dem Triplettcarben gebildet ⁹⁴⁾. Dicarbomethoxycarben 167 ist ein elektrophiles Carben. Eine Protonierung zum Kation 175 kann man ausschließen ⁹⁵⁾, weil das hypothetische Dicarbomethoxycarbenium-Ion 175 durch zwei benachbarte elektronenziehende Esterfunktionen destabilisiert wird. So reagiert das Carben 167 mit Heteroatomen (wie auch S, Cl und Br) durch elektrophilen Angriff auf das freie Elektronenpaar unter Bildung von Yliden ⁶⁾¹⁰⁾⁹⁵⁾.

Die Bildung des Methylethers 162 kann durch das Ylid 170 (Schema 12) erklärt werden, bei dem die negative Ladung ist über beide Carbonylfunktionen delokalisiert ist. Eine Protonenwanderung aus der Grenzstruktur 171 führt dann zu 162. Für den Trimethylenglykoether 166 ist das Ylid 168 und dessen Protonierung zu 169 die einzig denkbare Vorstufe.

173 stellt eine Resonanzstruktur des Ylids 168 dar. Aus dieser Stufe wäre eine intramolekulare Oxonium-Ion-Öffnung durch den nucleophilen Angriff des Sauerstoffs möglich. Selbst bei den Belichtungen in reinem Oxetan, wurde kein zusätzliches Produkt gefunden, so daß die Bildung von 174 ausgeschlossen werden konnte.

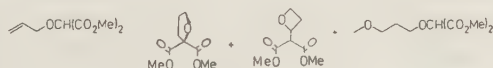


Tabelle 15

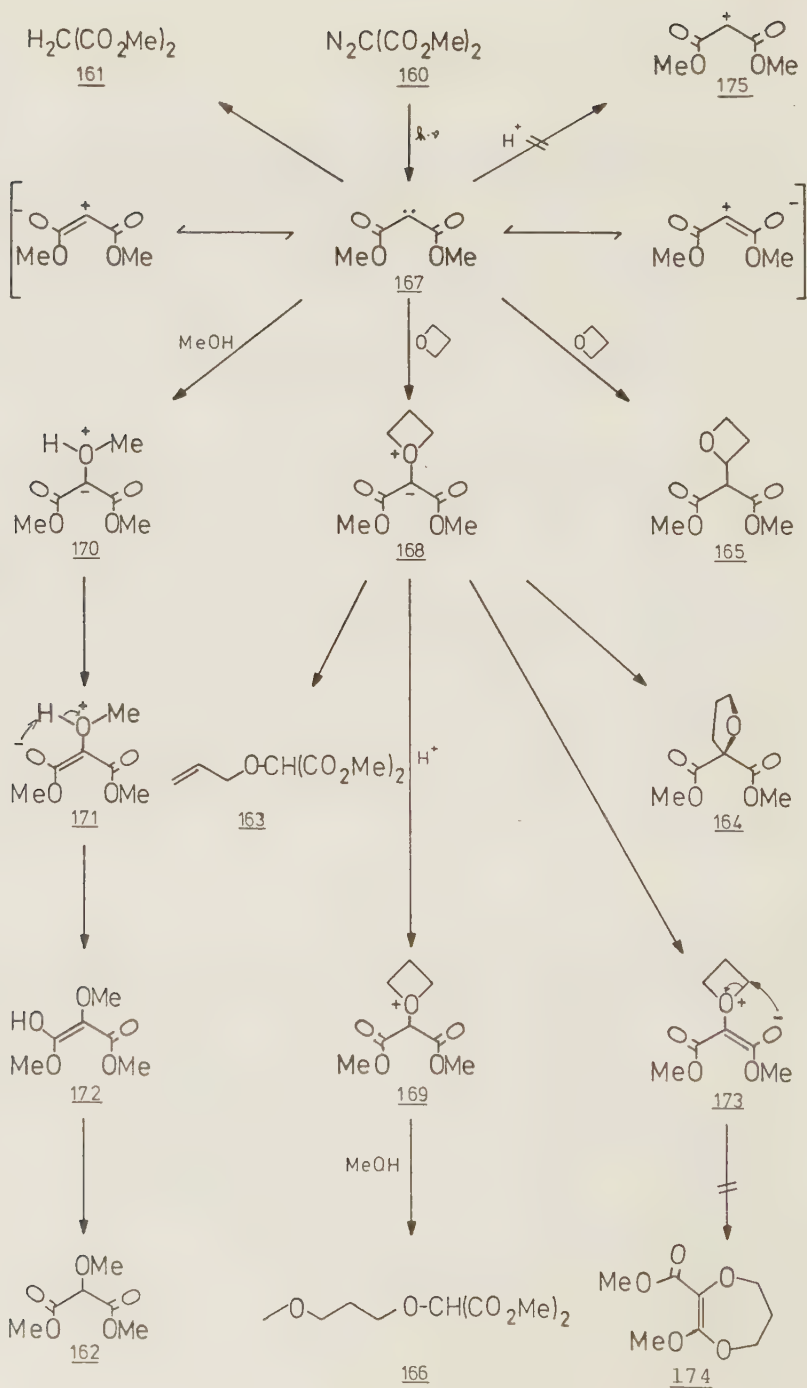
n(Ox.) / n(MeOH)	<u>163</u>	<u>164</u>	<u>165</u>	<u>166</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
Ox. pur	10,5	71	18,5	-	4,4	6,8
12,4	3,1	55,4	24,3	17,2	3,1	17,9
6,2	3,2	36,3	22,9	37,6	3,3	11,3
1,24	Spur	6,0	23,4	70,6	3,3	-
0,62	Spur	2,8	17,9	79,3	4,6	-
0,31	Spur	2,2	14,8	83,0	5,8	-

(Angaben in %)

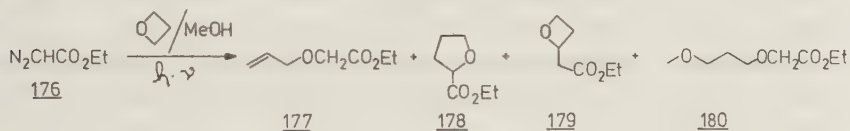
$$D = \frac{163+164+166}{165}$$

$$E = \frac{164}{163}$$

Schema 12



Die Tabelle 15 gibt die rel. Ausbeuten der Produkte aus der Reaktion des Carbens 167 mit Oxetan wieder. Unter anderem sind die D- und E-Werte aufgeführt. Wie bereits erwähnt, bereitete die Belichtung in reinem Oxetan Schwierigkeiten, da die rel. Ausbeuten um mehrere Prozent schwankten. Auffällig ist, daß der D-Wert für die Belichtungen in reinem Oxetan etwas zu hoch ist, während er für die Umsetzungen in Oxetan/Methanol-Gemischen über einen größeren Bereich konstant bleibt. Zusätzlich belegen diese Ergebnisse die Behauptung, daß das Dicarbomethoxycarben 167 nicht protoniert wird. Der E-Wert fällt bei den Belichtungen in reinem Oxetan wahrscheinlich zu niedrig aus. Wenn der Wert korrekt wäre, würde dies bedeuten, daß ein Teil des Allylethers 163 nicht durch die intramolekulare Eliminierung gebildet wird. Friedrich führte die Belichtung von Diazoessigester in Oxetan/Methanol durch und erhielt analoge Produkte, von denen hier nur die wichtigsten aufgeführt sind.



Die folgende Tabelle gibt die relativen Ausbeuten (in %) an.

Tabelle 16

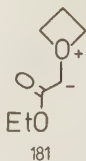
n(Ox.) / n(MeOH)	<u>177</u>	<u>178</u>	<u>179</u>	<u>180</u>	F	G
Ox. pur	12,2	70,3	17,5	-	4,7	5,8
1,86	6,3	23,6	18,2	51,9	4,5	3,7
0,62	6,1	22,7	21,0	50,2	3,8	3,7
0,31	5,6	16,0	20,0	57,6	3,8	2,8

$$F = \frac{177+178+180}{179}$$

$$G = \frac{178}{177}$$

In diesem System steigen die F-Werte mit der Oxetankonzentration an, so daß auch hier eine Protonierung des Carbens ausgeschlossen werden kann.

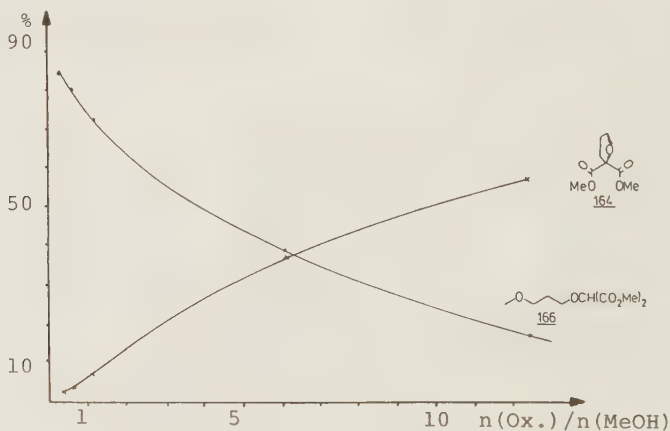
Der Vergleich der Tabellen 15 und 16 zeigt, daß die rel. Ausbeuten der Belichtungen in reinem Oxetan sich kaum unterscheiden. Auffällig ist auch, daß der E-Wert immer höher ausfällt als der G-Wert. Die negative Ladung im Ylid 168 ist über zwei Carbonylfunktionen besser delokalisiert als im Ylid 181, so daß die Stevens-Umlagerung stärker bevorzugt wird.



Von größerer Bedeutung ist jedoch die Tatsache, daß die Bildung der Produkte 178 und 180 verglichen mit den rel. Ausbeuten von 164 und 166 nur gering vom Lösungsmittel abhängt. Der Anteil von 178 ist auch bei höherer Methanolkonzentration noch hoch.

Die rel. Ausbeuten von 163 und 164 sinken in dem Maße, wie der Anteil an Ringöffnungsprodukt 166 steigt (Graphik 1), so daß die Stevens-Umlagerung bei größerer Methanolkonzentration kaum noch mit der Protonierung des Ylids 168 konkurrieren kann.

Graphik 1



Das Ylid 168 wird also leichter protoniert als das Ylid 181; anders ausgedrückt die Stevens-Umlagerung bzw. die intramolekulare Eliminierung erfolgen schwerer. Ist das Oxonium-Ion 169 einmal gebildet, so wird es vollständig durch Methanol

geöffnet.

Ein Vergleich der beiden Ylide 168 und 181 zeigt, daß 168 auf Grund der besseren Delokalisierung der negativen Ladung das stabilere ist ⁵⁾⁶⁾. In der Literatur gibt es mehrere Beweise dafür. Während Dicarbomethoxycarben 167 mit Thioethern stabile und isolierbare Schwefel-Ylide bildet, findet man bei den Reaktionen von Carboethoxycarben mit diesen nur die Umlagerungsprodukte der Ylide ⁵⁾⁸⁾⁹⁶⁾. Natürlich sind Sauerstoff-Ylide wegen der fehlenden $d\pi-p\pi$ -Wechselwirkung erheblich reaktiver und können nicht isoliert werden, jedoch sollte die Tendenz die gleiche sein.

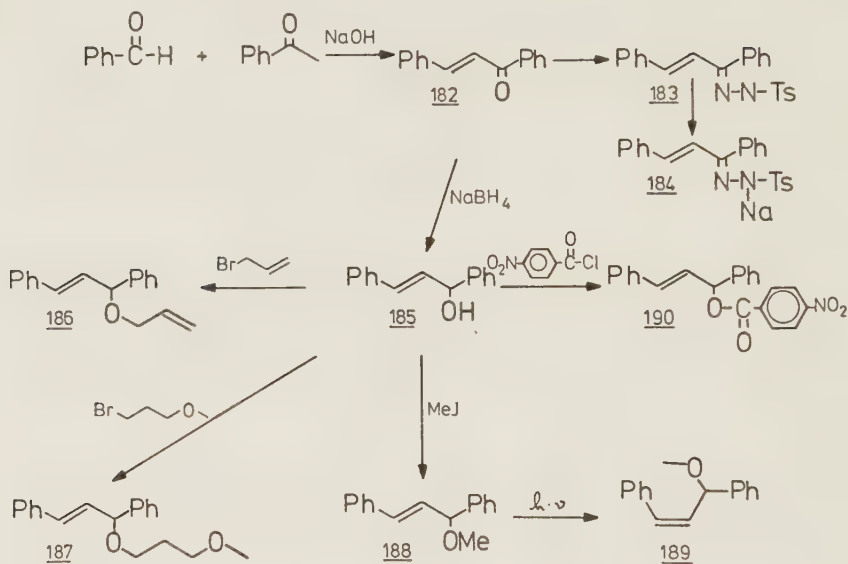
Die aufgeführten Ergebnisse lassen folgende Deutung zu:

Das Ylid 168 wird durch die zusätzliche Carboxylgruppe stabilisiert und die Neigung zur Stevens-Umlagerung herabgesetzt. Dadurch wird 168 langlebiger und eine Protonierung kann im höheren Maße erfolgen, so daß dann 166 vermehrt gebildet wird.

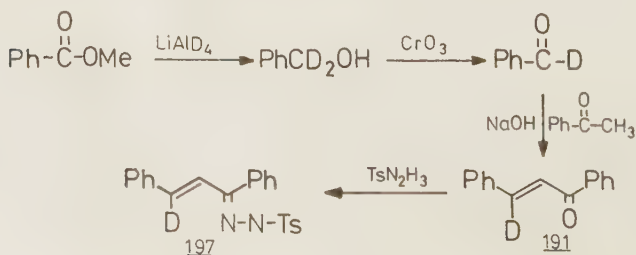
Ein Vergleich der Reaktionen des Fluorenylidens 152 mit Dicarbomethoxycarben 167 in Oxetan/Methanol zeigt, daß die Verhältnisse der Ylid-Folgeprodukte zu den Einschiebungsprodukten (B- und D-Werte) ähnlich sind. Auffällig ist jedoch, daß das Produkt der Stevens-Umlagerung 148 auch bei höherer Methanolkonzentration mit 55,2% noch Hauptprodukt ist. Die Bildung von 164 mit 2,8% bei gleichem Lösungsmittelgemisch kann nur noch schwach mit der Protonierung des Ylids 168 konkurrieren. Dies sollte auf die geringere Stabilität und stärkere Umlagerungstendenz im Fluorenyliden-Oxetan-Ylid 154 zurückzuführen sein.

3.10 1,3-Diphenylpropenyliden

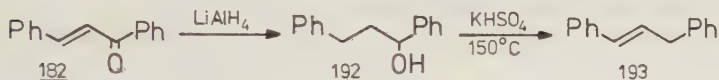
3.10.1 Synthesen



1,3-Diphenylpropenon 182 ⁹⁷⁾ erhielt man durch Aldol-kondensation von Benzaldehyd und Acetophenon mit NaOH. 182 wurde in gewohnter Weise zum Tosylhydrazon 183 ⁹⁸⁾ und anschließend zu dem Natriumsalz 184 umgesetzt. Reduktion des Chalkons 182 mit NaBH₄ lieferte den α,β -ungesättigten Alkohol 185, der mit NaH und den entsprechenden Alkylhalogeniden zu den Ethern 186, 187 und 188 umgesetzt wurde. Photochemische Isomerisierung des Methylethers 188 ergab 189 ¹⁰¹⁾. Das p-Nitrobenzoat 190 wurde durch Veresterung des Alkohols 185 mit p-Nitrobenzoesäurechlorid dargestellt.



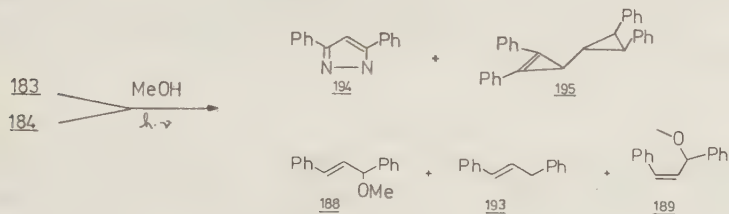
Benzoessäuremethylester wurde mit LiAlD_4 zu dem deuterierten Benzylalkohol reduziert. Durch Oxidation mit Chromtrioxid ⁹⁹⁾ erhielt man deuterierten Benzaldehyd, welcher mit Acetophenon zum 1,3-Diphenyl-3-deutero-2-propen-1-on 191 reagierte. Eine Probe von 191 wurde zum Alkohol reduziert und mit Methyljodid verethert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieses Methylethers bewies einen vollständigen Deuteriumeinbau an gewünschter Position.



1,3-Diphenylpropen ¹⁰⁰⁾ erhielt man durch Reduktion des Chalkons 182 mit LiAlH_4 und anschließender Dehydratisierung mit KHSO_4 .

3.10.2 Ergebnisse der Reaktionen

Die Belichtung des Tosylhydrazons 183 in 0,2 n $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ bzw. des Natriumsalzes 184 in Methanol führte zu folgenden Produkten.



Das Pyrazol 194, der Methylether 188, 1,3-Diphenylpropen 193 und der cis-Ether 189 konnten im AGC gesehen werden. Bezogen auf 188 sind 189 mit ca. 5% und 193 mit 2% entstanden. Die belichteten Lösungen wurden mittels HPLC aufgetrennt und die Produktmengen ausgewogen. Die Tabelle 17 gibt die prozentuale Verteilung an.



Tabelle 17

Bedingungen	<u>194</u>	<u>195</u>	<u>188</u>
<u>183</u> (0,2 n NaOMe) 25 Min.	48,0	27,3	24,7
<u>184</u> (MeOH) 25 Min.	50,0	23,2	26,8

Die Charakterisierung der abgetrennten Verbindungen 194, 195 und 188 erfolgte durch Vergleich mit bekannten Spektren ¹⁰¹⁾. Das Verhältnis 188/194 wurde von Methanolatkonzentration und Belichtungszeit wenig beeinflusst.

Tabelle 18

Methanolatkonz.	Zeit (Min.)	<u>188</u>	<u>194</u>
0,2 n	10	23	77
0,2 n	20	28	72
0,4 n	20	26	74

Die Belichtungen von 183 wurden auch in Oxetan/Methanol-Gemischen durchgeführt. Die rel. Ausbeuten von 188 und 194 änderten sich kaum. Weder der Allylether 186 noch der Trimethylen glykolether 187 konnten nachgewiesen werden. Die Solvolyse von 190 in Oxetan/Methanol führt nur zu dem Methylether 188. Die Belichtung von 183 in einem Rayonet-Reaktor (350 nm) wurde bei -78 °C zeitabhängig verfolgt und die Produktverteilung (in %) mittels AGC bestimmt.

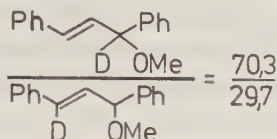
Tabelle 19

Zeit (Min.)	<u>188</u>	<u>194</u>
3	5	95
6	35	65
9	28	72
15	36	64

(Methanolatkonz.: 0,2 n)

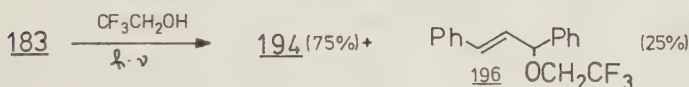
Wurde das Tosylhydrazon 183 in 0,2 n NaOCH₃/CH₃OH bei Raumtemperatur gelöst und nach 50 Min., ohne zu belichten, wie gewohnt aufgearbeitet, so läßt sich das Pyrazol 194 nicht nachweisen.

Die Photolyse von 183 in Deuteriomethanol führte zu partieller D-Verteilung in dem Methylether 188.

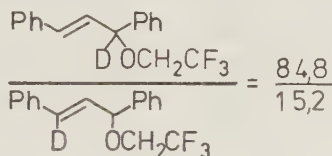


Die gleiche D-Verteilung wurde gefunden, wenn man das Natriumsalz 184 in CH_3OD bestrahlte.

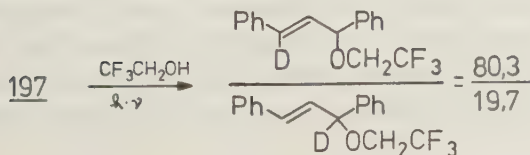
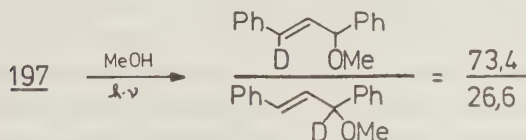
Bei der Belichtung von 183 in $\text{NaOCH}_2\text{CF}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ließ sich das Pyrazol 194 und der Trifluormethylether 196 gaschromatographisch nachweisen.



Die D-Verteilung des Trifluorethylethers 196 wurde nach der Reaktion von 183 in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OD}$ ¹⁰⁹⁾ bestimmt.



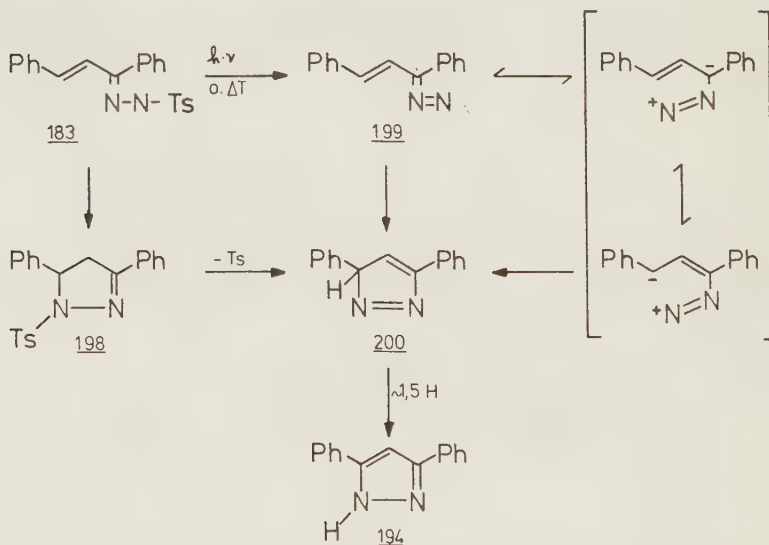
Alternativ wurde das deuterierte Tosylhydrazon 197 in den undeuterten Lösungsmitteln photolysiert.



3.10.3 Diskussion der Ergebnisse

Auffällig ist der hohe Pyrazolanteil 194, der in allen Photolysen mindestens doppelt so groß ist wie der Etheranteil. Wie die Versuche gezeigt haben, ist dessen Auftreten weder von Basenkonzentration noch von der Temperatur abhängig, denn die Belichtungen bei -78°C ändern die rel. Ausbeuten nur geringfügig. Für die Bildung von 194 müssen zwei Reaktionswege diskutiert werden ¹⁰²⁾.

Schema 13

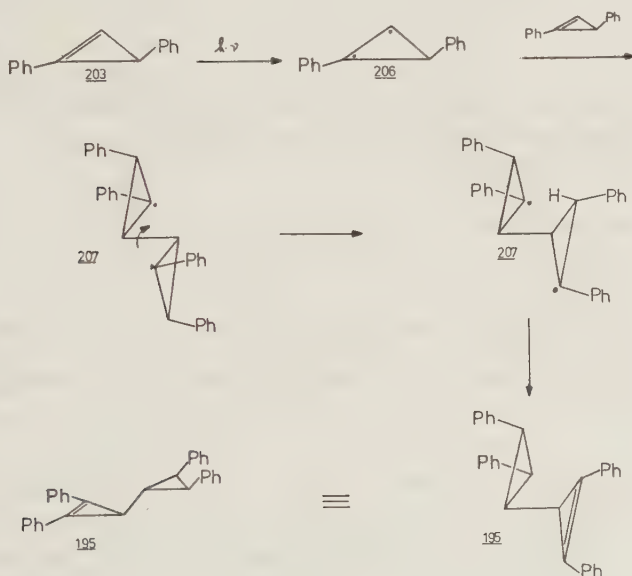


Das Tosylhydrazon 183 kann zu 198 cyclisieren ¹⁰²⁾ und anschließend Toluolsulfinsäure eliminieren, oder zuerst die Diazoverbindung 199 bilden ¹⁰²⁾⁻¹⁰⁵⁾, welche durch thermisch erlaubte intramolekulare 1,3-dipolare Cycloaddition ¹⁰⁶⁾ dann zu dem 3-H-Pyrazol 200 führt. Ist 200 einmal entstanden, so lagert dieses durch eine thermisch erlaubte 1,5-H-Verschiebung in das 1-H-Pyrazol 194 um. Die Tatsache, daß die Pyrazolbildung nahezu temperaturunabhängig ist und daß das Tosylhydrazon 183 in 0,2 n NaOCH₃/CH₃OH ohne Belichtung nach 50 Minuten kein Pyrazol 194 liefert, spricht für eine Abspaltung

des Sulfinats auf der Stufe des Tosylhydrazons 183 und für die Diazoverbindung 199 als Zwischenstufe, schließt 198 aber nicht aus. Erhitzt man 183 mit NaOCH_3 in Diethylen glykoldiethylether auf 180°C , so erhält man 194 in 86%-iger Ausbeute ⁹⁸⁾. Die Umsetzungen von Tosylhydrazonen mit Basen bei höheren Temperaturen ergeben unter Abspaltung des Sulfinats Diazoverbindungen ⁷⁹⁾, die wahrscheinlich auch hier für das Reaktionsverhalten verantwortlich sind.

Die Bildung des Dimerisierungsproduktes 195 ist in der Literatur beschrieben ¹⁰¹⁾¹⁰²⁾¹⁰⁷⁾¹⁰⁸⁾.

Schema 14

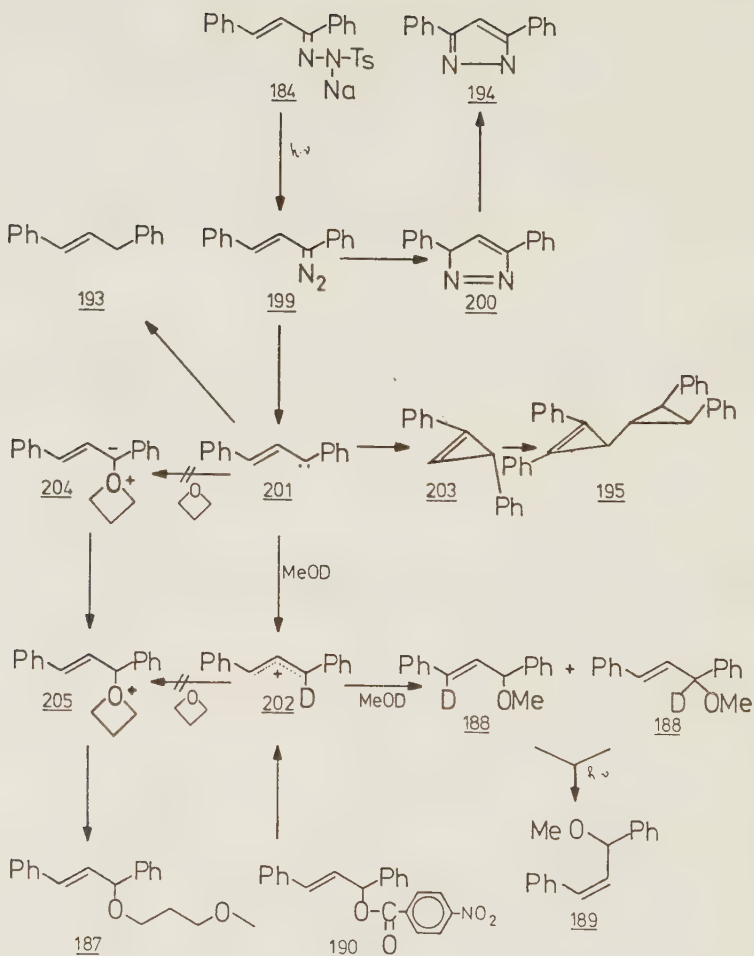


1,3-Diphenylcyclopropen 203 wird photochemisch zum Biradikal 206 angeregt ¹⁰²⁾, welches dann mit einem sich im Grundzustand befindendem 1,3-Diphenylcyclopropen dimerisiert und unter H-Wanderung in 195 übergeht.

1,3-Diphenylpropen entsteht nur in geringen Mengen durch H-Abstraktion aus dem Triplettcarben 201.

Schema 14 stellt den Reaktionsverlauf dar. Weder bei der Belichtung von 183, noch in der Solvolyse von 190 in Oxetan/

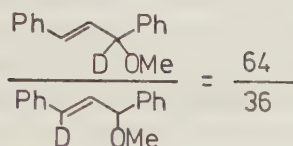
Schema 15



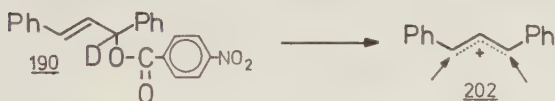
Methanol wurde der Trimethylenglykolether 187 nachgewiesen. Das Carben 201 bzw. das stabile Diphenylallylkation ist offensichtlich so selektiv, daß es nur noch mit dem stärkeren Nucleophil Methanol reagiert.

Ritzer ¹⁰¹⁾ belichtete 183 in CH_3OD und solvolysierte deuteriertes 190 in Methanol. Die Solvolyse ergab eine Gleichverteilung des Deuteriums, während für die Photolyse folgende

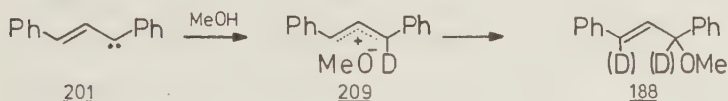
D-Verteilung bestimmt wurde.



Die Solvolyse führt zu dem symmetrischen Kation 202, so daß der Angriff des Methanols in 1- und 3-Position gleich wahrscheinlich ist.



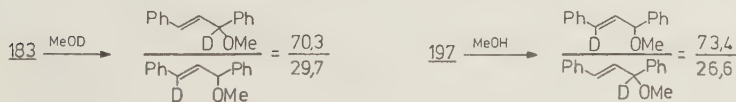
Der unterschiedliche Einbau des Deuteriums bei der Photolyse konnte durch "orientierte Ionenpaare" erklärt werden (12) (74) (75) (101).



Nach der Protonierung des Carbens 201 bleibt das Methanolat-Anion in räumlicher Nähe und reagiert bevorzugt aus dieser Position.

Die alternative aber unwahrscheinlichere Möglichkeit wäre, daß der größere D-Anteil aus einer direkten Einschlebung des Carbens 201 in die D-O-Bindung resultiert.

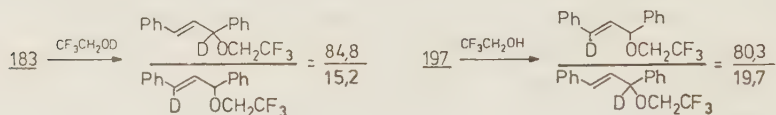
In dieser Arbeit wurde das Tosylhydrazon 183 in CH_3OD und das deuterierte Tosylhydrazon 197 in CH_3OH belichtet.



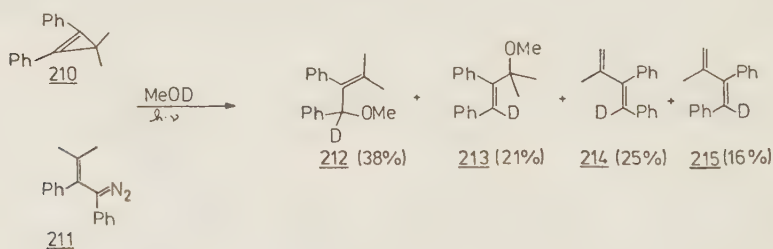
Die so bestimmten D-Verteilungen weichen nur um wenige Prozent voneinander ab und sind mit den Ergebnissen von Ritzer (101) vereinbar.

Trifluorethanol ist acider und weniger nucleophil als Methanol. Das Carben 201 sollte leichter protoniert werden und das weniger nucleophile Trifluorethanol-Anion in Falle der Bildung eines Ionenpaares verglichen mit dem Methanolat-Anion weniger stark an das Allylkation 202 gebunden sein und so eine ausgeglichene D-Verteilung bewirken.

Die Belichtungen von 183 in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OD}$ und von 197 in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ zeigen jedoch den entgegengesetzten Effekt.



Untersuchungen von Pincock und Arnold ⁷⁰⁾ sprechen dafür, daß das Carben 201 und nicht die Diazoverbindung protoniert wird.

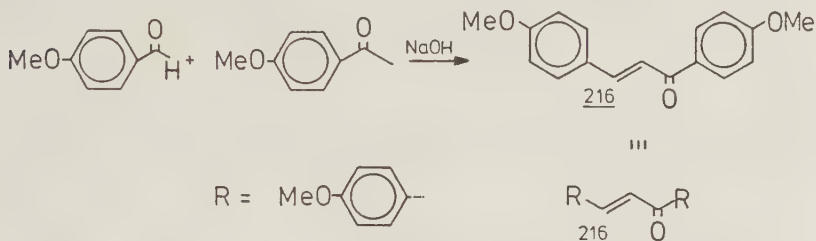


Die Photolyse des 1,1-Dimethyl-2,3-diphenyl-3-diazopropens und des 3,3-Dimethyl-1,2-diphenylcyclopropens lieferten in CH_3OD gleiche Produktverteilungen.

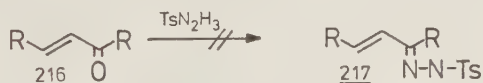
Das "orientierte Ionenpaar" 209 wäre bei der Photolyse von 183 in Oxetan/Methanol eine zusätzliche Erklärung dafür, daß die Reaktion mit Oxetan nicht zum Zuge kommt. Das Metholat-Anion schirmt das Kation ab und macht eine Reaktion mit Oxetan sterisch unmöglich.

3.11 Versuche zur Darstellung des 1,3-Di-(4-methoxyphenyl)-propenontosylhydrazons

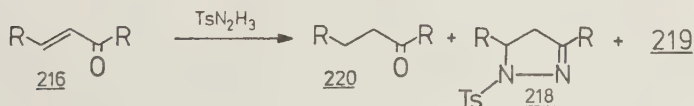
Die Darstellung des 1,3-Di-(4-methoxyphenyl)-propenons 216 erfolgte analog dem Chalkon durch Aldolkondensation des 4-Methoxybenzaldehyds und des 4-Methoxy-acetophenons mit NaOH.



Die Synthese des Tosylhydrazons 217 durch Umsetzung des Ketons 216 mit Tosylhydrazid in Methanol gelang nicht. Säure- und basenkatalysierte Versuche und der Übergang zu dem höher siedenden Ethanol führten nicht zum Ziel.

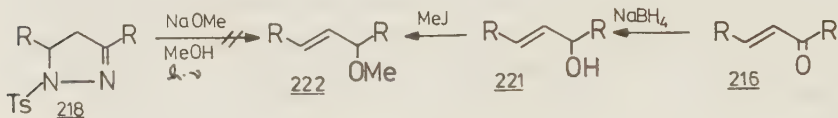


Nach Abkühlen der Reaktionslösungen fielen in geringen und unreproduzierbaren Mengen das Pyrazolin 218 und die Verbindung 219 (zusammen ca. 10%) aus, welche durch HPLC-Trennung weiter gereinigt wurden. Die Charakterisierung von 218 erfolgte durch Vergleich mit Spektren ähnlicher Verbindungen ¹¹⁰⁾. Die Reaktionslösungen wurden mittels HPLC auf weitere Verbindungen untersucht. Neben sehr viel Ausgangsmaterial 216 und den bereits erwähnten Verbindungen 218 und 219 wurde 1,3-Di-(4-methoxyphenyl)-1-propanon 220 nachgewiesen.

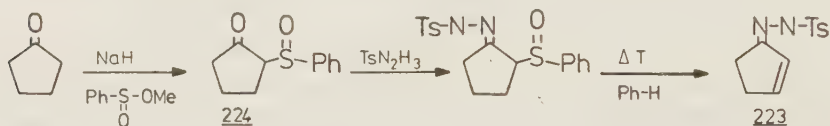


Es sei darauf hingewiesen, daß die Verbindungen 218, 219 und 220 nur in sehr geringen Mengen entstanden sind.

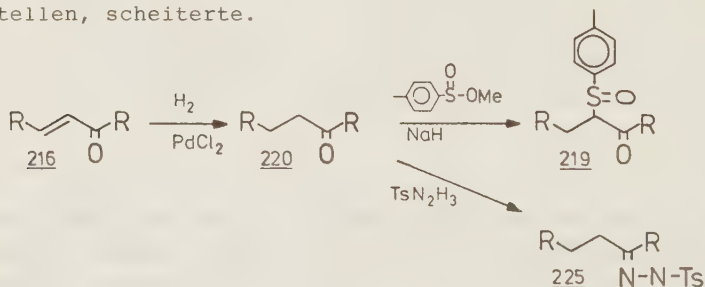
Bei der Belichtung von 218 in 0,2 n $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ konnten gas-chromatographisch keine Produkte nachgewiesen werden. Der Methylether 222 wurde durch Reduktion von 216 mit NaBH_4 zum Alkohol 221 und anschließender Veretherung mit MeJ hergestellt und stand als Vergleichssubstanz zur Verfügung.



Chapman und Abelt ¹¹¹⁾ gelang es, daß ungesättigte Tosylhydrazon 223 über das Phenylsulfinylderivat 224 zu synthetisieren.



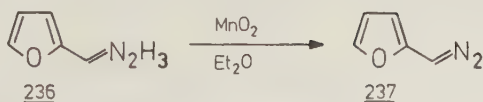
Auch der Versuch, über diesen Weg das Tosylhydrazon herzustellen, scheiterte.



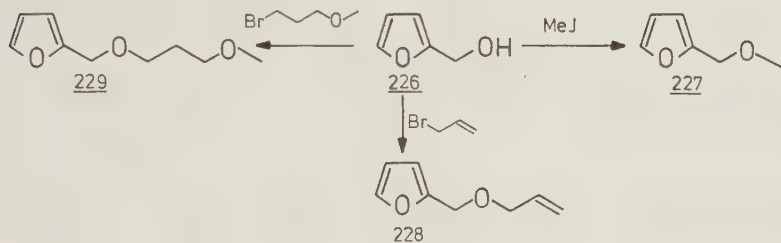
Das Keton 216 wurde in guter Ausbeute mit PdCl_2 als Katalysator zum Keton 220 hydriert, welches erwartungsgemäß leicht zum Tosylhydrazon 225 umgesetzt werden konnte. Die Reaktion von 220 mit NaH und Toluolsulfonsäuremethylester nach der Vorschrift von Chapman führte zu einem Feststoff in 14,6%-iger Ausbeute, dessen Spektren mit der Struktur der Verbindung 219 vereinbar ist. Diese Substanz stimmt mit dem Schmelzpunkt, IR- und ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 219 überein, die aus der Umsetzung von Keton 216 mit Tosylhydrazid erhalten wurde. Das Keton 219 konnte nicht in das entsprechende Tosylhydrazon überführt werden. Es wurde nur das Ausgangsmaterial 219 aus der Reaktionslösung isoliert.

3.12. 2-Furylcarben

3.12.1 Synthesen



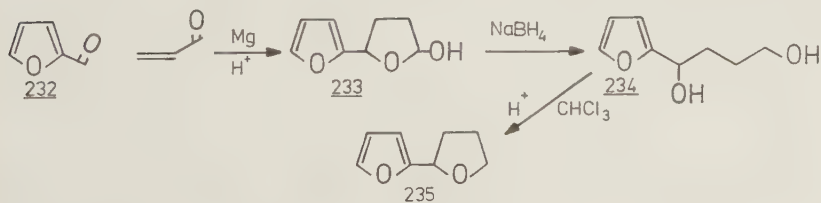
Oxidation des Furfuralhydrazons 236 ¹¹⁴⁾ mit Braunstein ergab 2-Furyldiazomethan 237 ¹¹³⁾.



227, 228 und 229 wurden durch Veretherung von Furylalkohol 226 mit den entsprechenden Alkylhalogeniden erhalten.



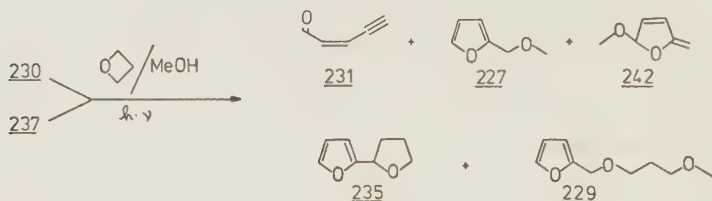
Cis-2-Penten-4-inal 231 gewann man durch Pyrolyse des Furfuraltosylhydrazonnatriumsalzes 230 ¹¹²⁾ bei 250 °C.



Säurekatalysierte Umsetzung des Furfurals mit Acrolein und Mg führte zum Halbacetal 233 ¹¹⁵⁾, welches mit NaBH_4 zu dem 1,4-Diol 234 ¹¹⁶⁾ reduziert wurde. Aus der Cyclisierung von 234 in CHCl_3 und p-Toluolsulfonsäure als Katalysator erhielt man 2,3,4,5-Tetrahydro-2,2'-bifuryl 235 ¹¹⁶⁾.

3.12.2 Ergebnisse der Reaktionen

Die Belichtung des Tosylhydrazonnatriumsalzes 230 und der Diazoverbindung 237 zeigte folgende Produkte.



Gaschromatographisch bestimmte Produktverteilung (in %) der Belichtung von 230:

Tabelle 20

n(Ox.) / n(MeOH)	<u>231</u>	<u>227</u>	<u>242</u>	<u>235</u>	<u>229</u>
Ox. pur	94	-	-	6	-
31	83,1	7,7	1,0	2,2	6,0
6,2	74,9	16,7	3,2	0,8	4,4
0,62	67,4	22,8	8,6	Spur	1,2
MeOH pur	36,5	37,3	26,2	-	-

Gaschromatographisch bestimmte Produktverteilung (in %) der Belichtung von 237:

Tabelle 21

n(Ox.) / n(MeOH)	<u>231</u>	<u>227</u>	<u>242</u>	<u>235</u>	<u>229</u>
Ox. pur	90	-	-	10	-
31	68,7	16,7	0,6	4,1	9,9
6,2	63,0	25,2	2,6	1,7	7,5
0,62	53	33,9	10,8	Spur	2,3
MeOH pur	37,1	40,2	22,7	-	-

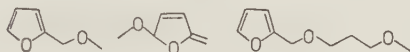
Der Allylether 228 konnte nicht nachgewiesen werden. Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden dadurch erschwert, daß die abs. Ausbeuten gering und zudem das Produkt 231 als Hauptprodukt entstanden war. Auftretende Produktschwankungen bei dem Vergleich der Belichtungen von 230 und 237 sol-

lten auch darauf zurückzuführen sein.

Der Methylether 242 wurde aus einer Belichtung von 230 in Methanol durch PGC abgetrennt. Diese Verbindung war in CDCl_3 sehr instabil und wurde für die Aufnahme der Spektren in C_6D_6 gelöst.

Als Vergleich zu den Photolysen wurde die Diazoverbindung 237 säurekatalysiert zersetzt.

Tabelle 22



n(Ox.) / n(MeOH)	<u>227</u>	<u>242</u>	<u>229</u>	<u>227/242</u>	<u>229/242</u>
6,2	35,8	46,6	17,5	0,8	0,4
0,62	42,5	38,6	18,7	1,1	0,5
MeOH pur	52,3	47,7	-	1,1	-

(Angaben in %)

3.12.3 Diskussion der Ergebnisse

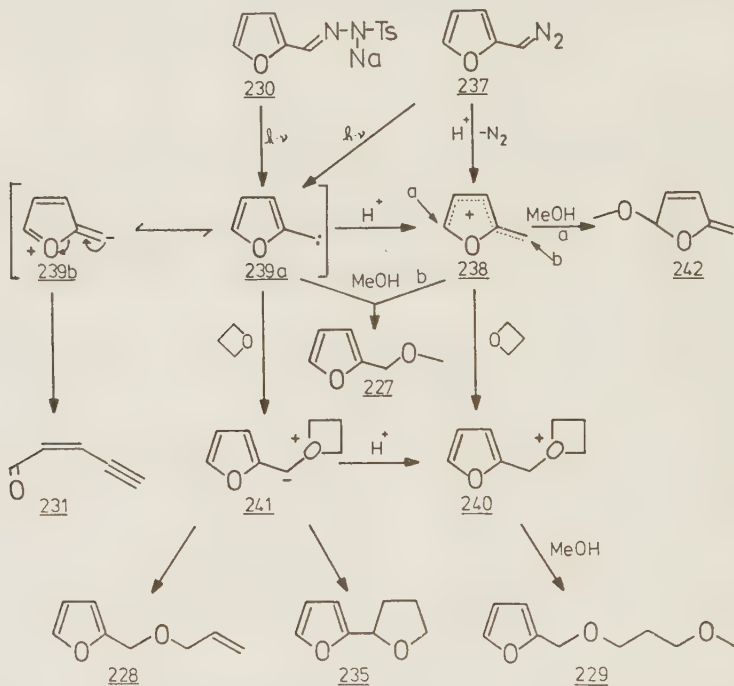
2-Furylcarben kann durch verschiedene Grenzstrukturen beschrieben werden.



239b ist einerseits für die Öffnung des Furanringes unter Bildung von 231 verantwortlich ¹¹²⁾ und bringt andererseits das nucleophile Verhalten des Carbens 239 zum Ausdruck, dessen Protonierung zu dem stabilen delokalisierten Kation 238 führt. Mit steigender Oxetan- und abnehmender Methanolkonzentration gewinnt 231 mehr an Bedeutung, während die Methylether 227 und 242 in den Hintergrund treten. 227 kann aus dem Kation 238 (Weg b) oder aber durch Einschiebung des Carbens 239 in die H-O-Bindung des Methanols entstehen. Für die Bildung von 242 ist das Kation 238 (Weg a) die einzig denkbare Vorstufe. Somit kann das Auftreten von 242 als ein direktes Maß für die Beteiligung der kationischen Zwischenstufe gelten. 227 ist thermodynamisch stabiler als 242, da die Resonanzenergie für einen

Furanring 22,2 kcal/Mol beträgt, während sie für konjugierte Diene nur zwischen 2,0-6,0 kcal/Mol ¹²²⁾ liegt. Dies spricht für eine kinetische Kontrolle ¹¹⁷⁾ bei den Belichtungen und säurekatalytischen Zersetzungen.

Schema 16



Zur besseren Übersicht sind in den folgenden Tabellen die Produktverteilungen (in %) der Belichtungen ohne 231 angegeben.

Tabelle 23 (230 $h\nu$)

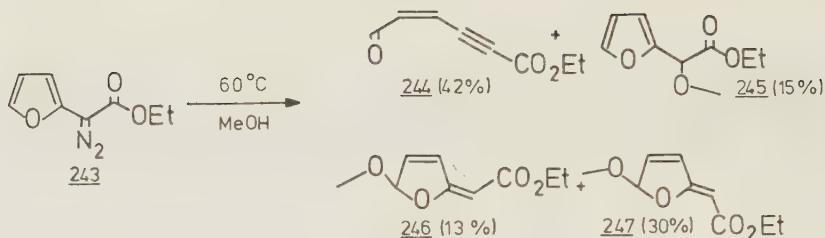
n(Ox.) / n(MeOH)	227	242	235	229	227/242	229/242
31	45,6	5,9	13,0	35,5	7,7	6,0
6,2	66,5	12,7	3,2	17,6	5,2	1,4
0,62	69,9	26,4	Spur	3,7	2,6	0,15
MeOH pur	58,7	41,3	-	-	1,4	-

Tabelle 24 (237↙)

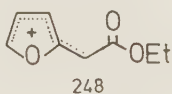
n(Ox.) / n(MeOH)	<u>227</u>	<u>242</u>	<u>235</u>	<u>229</u>	<u>227/242</u>	<u>229/242</u>
31	53,4	1,9	13,1	31,6	28,1	16,6
6,2	68,1	7,0	4,6	20,3	9,7	2,9
0,62	72,1	23,0	Spur	4,9	3,1	0,2
MeOH pur	63,9	36,1	-	-	1,8	-

Weiter sind das Verhältnis der beiden Methylether 227/242 und das Verhältnis von 229/242 aufgeführt. Bei der säurekatalysierten Zersetzung von 237 liegt das Verhältnis von 227/242 zwischen 0,8 und 1,1 und ist damit relativ konstant, während die Werte für die Belichtungen in reinem Methanol mit 1,4 und 1,8 bereits höher liegen und mit zunehmender Oxetankonzentration weiter ansteigen. Der Anteil von 227, der das 227/242 Verhältnis von 1,1 übersteigt, sollte nicht aus dem Kation 238, sondern direkt aus dem Carben 239 durch Einschiebung entstehen. Die Bildung von 229 in den säurekatalysierten Umsetzungen ist nahezu lösungsmittelunabhängig und das Verhältnis von 229/242 ändert sich kaum. Bei den Belichtungen steigen beide Werte mit der Oxetankonzentration an, so daß hier das Ylid 241 im zunehmenden Maße Ursprung für 229 sein sollte. Die Stevens-Umlagerung zu 235 tritt erst bei einem Oxetan/Methanol-Verhältnis von 6,2 merklich in Erscheinung und kann bei einem Verhältnis von 31 durchaus mit den anderen Reaktionen konkurrieren. Die rel. Ausbeuten von 242 mit 5,9% bzw. 1,5% weisen auf eine geringere Beteiligung des Kation 238 bei hoher Oxetankonzentration hin, so daß die Reaktion des Carbens 239 mit Methanol zu 227 bzw. mit Oxetan zu dem Ylid 241 immer mehr an Bedeutung gewinnt. Ein kleinerer Teil von 229 sollte über das Kation 238 gebildet werden. Ein Vergleich von 2-Furylcarben mit Phenylcarben ⁴²⁾ zeigt, daß das elektronenreichere und selektivere Carben 239 leichter protoniert wird. Oxetan kann weniger gut mit Methanol um 238 und 239 konkurrieren.

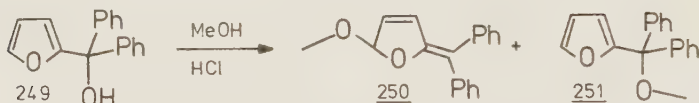
Hoffman und Shechter setzten Ethyl-(2-furyl)-diazooacetat 243 mit Methanol bei 60 °C um ¹¹⁷⁾⁻¹¹⁹⁾.



Sowohl die Photolyse als auch die säurekatalysierte Umsetzung (hierbei wird 244 nicht gebildet) von 243 in Methanol liefern analoge Ergebnisse, so daß auch die kationische Zwischenstufe 248 durchlaufen wird.



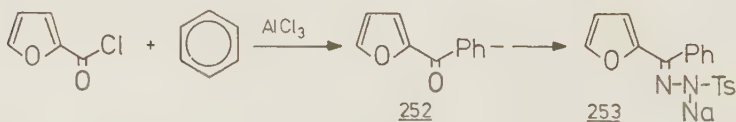
Die Reaktion des 2-Furyldiphenylcarbinols 249 ¹²⁰⁾ mit methanolischer HCl weist in die gleiche Richtung.



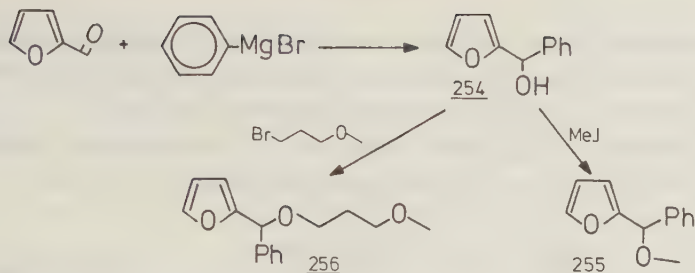
Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Umsetzungen von 230 und 237.

3.13 2-Furylphenylcarben

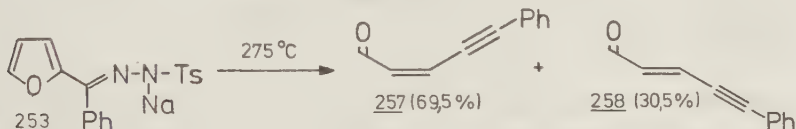
3.13.1 Synthesen



Die Friedel-Crafts-Acylierung ¹²¹⁾ von Benzol mit Furoylchlorid und Aluminiumtrichlorid ergab 2-Furylphenylketon 252 in 46%-iger Ausbeute, welches in gewohnter Weise zu dem Tosylhydrazonnatriumsalz 253 ¹¹²⁾ umgesetzt wurde.



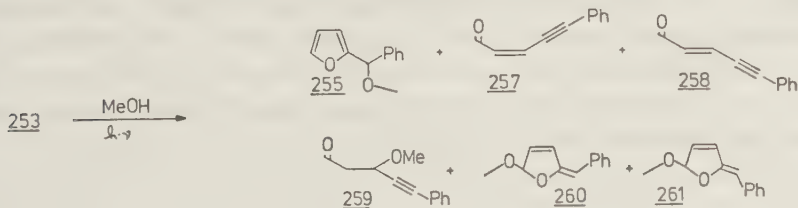
2-Furylphenylmethanol 254 erhielt man durch eine Grignard-Reaktion des Furfurals mit Phenylmagnesiumbromid. Veretherung von 254 mit MeJ bzw. 3-Brom-1-methoxypropen führt zu den Ethern 255 und 256, die mittels HPLC isoliert wurden.



Cis- und trans-5-Phenyl-2-penten-4-inal 257 und 258 konnten durch Pyrolyse des Natriumsalzes 253 bei 275 °C gewonnen werden. Anhand des IR- und ^1H -NMR-Spektrums des Gemisches konnten die Verbindungen durch den Vergleich mit Literaturwerten ¹¹²⁾ identifiziert werden.

3.13.2 Ergebnisse der Reaktionen

Bei der Photolyse von 253 in Methanol konnten gaschromatographisch 6 Produkte nachgewiesen werden.

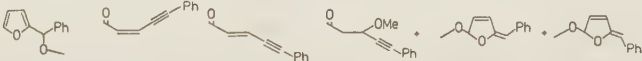


Die Verbindungen 259, 260 und 261 wurden durch HPLC (Reverse-phase) mit Methanol/Wasser (60/40) abgetrennt und durch ihre Spektren charakterisiert. Ließ man den Methylether

260 nach der HPLC-Trennung in dem Methanol/Wassergemisch mehrere Stunden stehen, so lagerte sich 260 in 261 um. Offensichtlich ist 261 thermodynamisch stabiler als 260.

Die Belichtung von 253 in Methanol wurde zeitabhängig verfolgt und die Produktverteilung gaschromatographisch bestimmt.

Tabelle 25



Zeit (Min.)	<u>255</u>	<u>257</u>	<u>258</u>	<u>259</u>	<u>260</u>	<u>261</u>
15	28,2	36,2	14,1	6,4	11,2	3,9
30	36,5	18,6	16,9	7,6	14,0	6,4
35	36,4	13,8	19,2	7,8	14,4	8,8
45	38,4	13,8	20,9	6,8	13,7	6,4

(Angaben in %)

Nach einer Belichtungszeit von 15 Min. war die Lösung noch rosa gefärbt und somit die Diazoverbindung noch nicht vollständig umgesetzt.

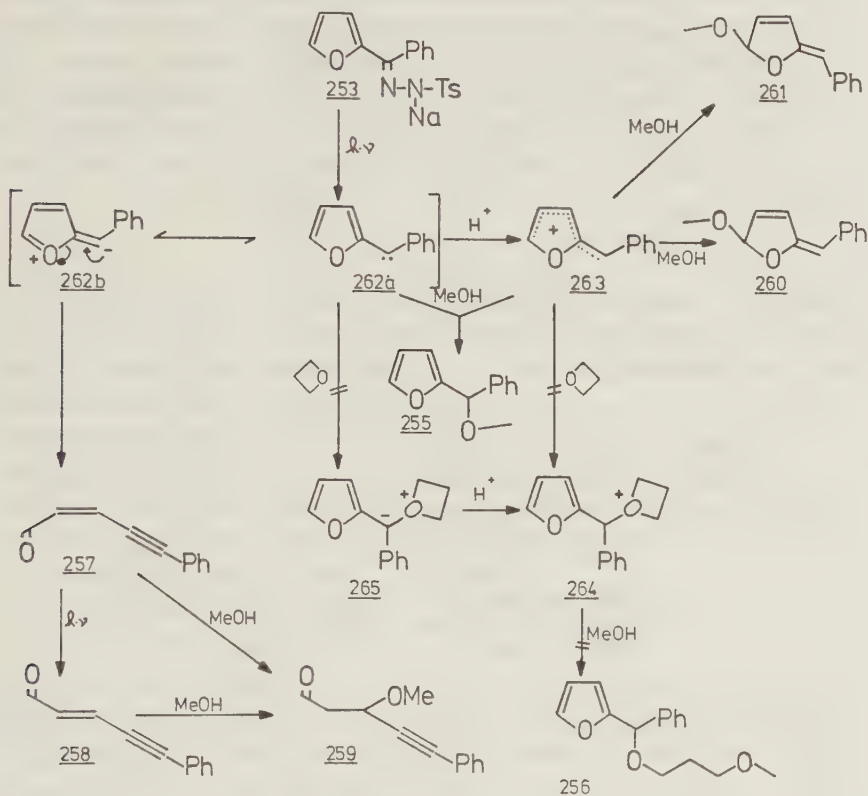
Die Photolyse von 253 in Oxetan/Methanol (1/1) führte zu den gleichen Produkten wie in reinem Methanol. Trimethylenglykol-ether 256 konnte nicht nachgewiesen werden. Bestrahlte man 253 in reinem Oxetan, so waren 257 und 258 die einzigen Produkte. Um zu beweisen, daß 259 ein Folgeprodukt von 257 bzw. 258 ist, wurde ein Gemisch von 257 und 258 in Methanol 20 Min. belichtet. Es tritt nur eine Isomerisierung ein. 259 konnte nicht nachgewiesen werden. Behandelte man das Produktgemisch, gelöst in Methanol, mit verschiedenen Basen, so fand entweder keine Reaktion statt oder die Substanzen zersetzen sich. Löste man jedoch Furfuraltosylhydrazonnatriumsalz 230 in Methanol unter Zugabe einer Probe von 257 und 259 und belichtete 20 Min., so ließ sich der Methylether 259 mit einer rel. Ausbeute von 17% bezogen auf 257 und 259 nachweisen. 259 entstand also nur unter exakten Photolysebedingungen.

3.13.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Tosylhydrazonnatriumsalze 230 und 253 unterscheiden sich durch die zusätzliche Phenylgruppe. Das daraus resultierende

Carben 262 und Kation 263 sollten besser stabilisiert und deshalb selektiver sein.

Schema 17

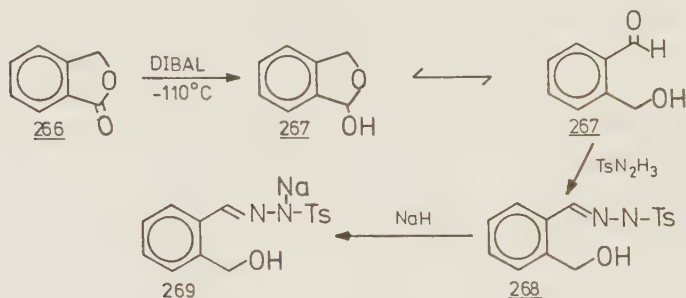


Analog dem 2-Furylmethylen 239 erfolgt auch hier die Öffnung des Furanringes zum Aldehyd 257. Wie der zeitliche Ablauf der Photolyse von 253 in Methanol zeigt, isomerisiert 257 zu 258. Der Methylether 259 ist ein Folgeprodukt von 258 bzw. 257. In diesem System konkurriert wieder die Ringöffnung des Carbens 262 mit dessen Protonierung zu dem Kation 263, welches durch die Folgeprodukte 261 und 260 eindeutig nachgewiesen wird. Durch die zusätzliche Phenylgruppe werden nicht nur das Kation 263, sondern auch die Ether 260 und 261 durch die Konjugation der Doppelbindung mit dem Phenylring stabilisiert, jedoch ändert sich das Verhältnis von 255/260+261 (1,7) im Vergleich

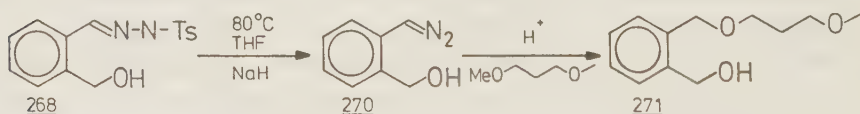
zu dem von 227/242 (1,8) kaum. Im welchem Maße 255 direkt über das Carben 262 gebildet wird, kann nicht gesagt werden. Die Isomerisierung von 260 zu 261 in Methanol/Wasser spricht dafür, daß 261 die thermodynamisch stabilere Verbindung ist. In der Belichtung von 253 in Oxetan/Methanol konnte der Ether 256 nicht nachgewiesen werden, während in reinem Oxetan nur 257 und 258 entstehen. Durch die zusätzliche Phenylgruppe ist das Kation 263 bzw. das Carben 262 so selektiv geworden, daß die Reaktion mit dem weniger nucleophilen Oxetan nicht mehr erfolgt.

3.14 (2-Hydroxymethylphenyl)-carben

3.14.1 Synthesen



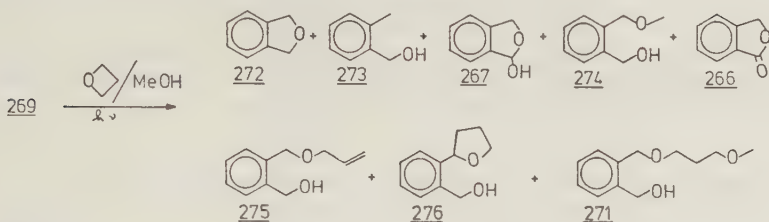
Durch Reduktion von Phthalid 266 mit Diisobutylaluminiumhydrid ließ sich 1-Hydroxy-1,3-dihydro-isobenzofuran 267 in guter Ausbeute herstellen und mit Tosylhydrazid zu dem Tosylhydrazon 268 und anschließend mit NaH zum Natriumsalz 269 umsetzen.



Die thermische Zersetzung von 268 mit NaH in THF bei 80 °C lieferte die Diazoverbindung 270, welche säurekatalysiert in 3-Methoxy-1-propanol zu dem Trimethylenglykolether 271 reagierte. 271 wurde mittels HPLP abgetrennt und durch seine Spektren charakterisiert.

3.14.2 Ergebnisse der Reaktionen

Bei den Belichtungen von 269 in Oxetan/Methanol ließen sich gaschromatographisch folgende Produkte nachweisen.



Die Identifizierung von 272, 273 ¹²⁴⁾, 274 ¹²⁴⁾, 266 und 275 ¹²⁴⁾ erfolgte durch Vergleich mit authentischen Proben. Das Stevens-Umlagerungsprodukt 276 wurde mittels HPLC aus der Photolyselösung abgetrennt und durch seine Spektren charakterisiert.

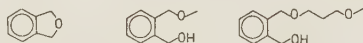
Die Tabelle 26 beschreibt die rel. Ausbeuten (in %) der wichtigsten Produkte, die bei den Photolysen von 269 in Oxetan/Methanol gebildet wurden. Die zweite Zeile gibt jeweils die rel. Ausbeuten ohne Produkt 272 wieder.

Tabelle 26

n(Ox.) / n(MeOH)	<u>272</u>	<u>274</u>	<u>275</u>	<u>276</u>	<u>271</u>	<u>276/275</u>
Ox. pur	68,2	-	4,0	27,8	-	-
	-	-	12,6	87,4	-	6,9
6,2	66,9	4,3	3,6	21,4	3,8	-
	-	13,0	10,9	64,6	11,5	5,9
3,1	64,1	8,7	3,8	18,6	4,8	-
	-	24,2	10,6	51,8	13,4	4,9
1,24	61,8	16,8	2,5	12,4	6,5	-
	-	44,0	6,5	32,5	17,0	5,0
0,62	61,6	24,5	1,4	6,9	5,6	-
	-	63,8	3,8	18,0	14,6	5,0
0,31	56,3	34,6	1,0	3,6	4,5	-
	-	79,2	2,2	8,3	10,3	3,8
MeOH pur	45,9	54,1	-	-	-	-

Wie bereits erwähnt, wurde die Diazoverbindung 270 aus der thermischen Zersetzung von 268 mit NaH in THF gewonnen. Diese THF-haltige Lösung von 270 wurde säurekatalysiert in verschiedenen Oxetan/Methanol-Gemischen umgesetzt.

Tabelle 27



n(Ox.) / n(MeOH)	<u>272</u>	<u>274</u>	<u>271</u>
3,1	45,9	39,5	14,6
1,24	27,0	53,2	19,8
0,62	18,2	66,6	15,2
0,31	12,5	74,5	13,0
MeOH pur	12,5	87,5	-

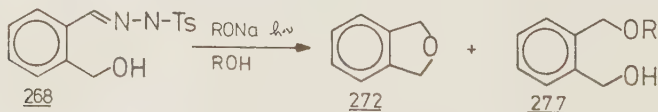
(Angaben in %)

Eine Probe dieser THF-haltigen Diazoverbindung wurde mit Maleinsäurediethylester versetzt und nach der Entfärbung gaschromatographisch untersucht. Auf diese Weise konnte gezeigt werden, daß die Lösung der Diazoverbindung 270 das Phthalan 272 nur in Spuren enthielt.

Die THF-freie Diazoverbindung ergab bei der säurekatalysierten Umsetzung in reinem Methanol neben Spuren des Phthalans 272 nur den Methylether 274, während sich die rel. Ausbeuten in Oxetan/Methanol-Gemischen kaum änderten.

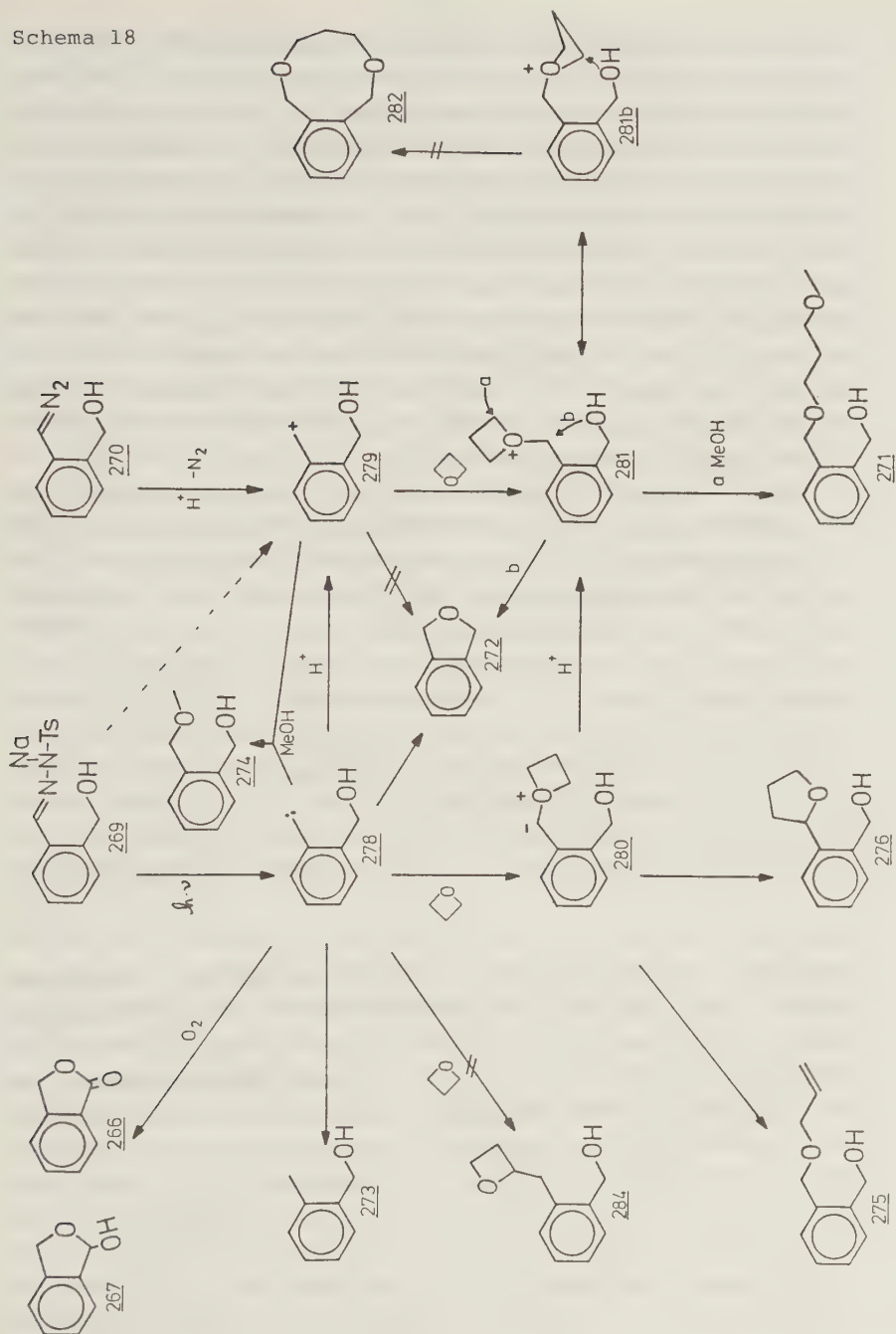
3.14.3 Diskussion der Ergebnisse

Kirmse und Kund ¹²³⁾ belichteten das Natriumsalz 269 in verschiedenen Alkoholen und fanden, daß mit steigender Acidität des Lösungsmittels das Verhältnis des Phthalans 272 zu den Alkylethern 277 abnimmt.



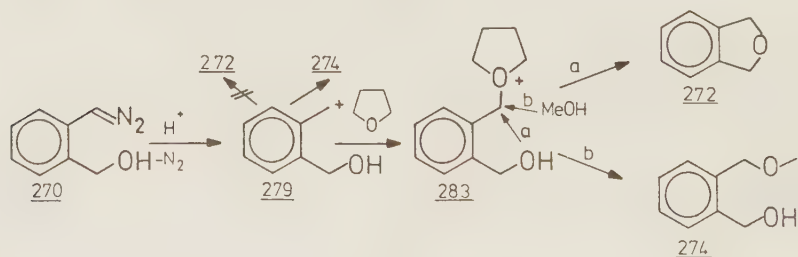
Die Generierung des Kations 279 aus α,α -Dibrom-o-xylol unter S_N1 -Bedingungen ($H_2O/Dioxan$: 1/1) führte nur zu dem Ether 277.

Schema 18



Aus diesen Ergebnissen wurde geschlossen, daß die Rotationsbarriere für das exocyclische Kohlenstoffatom im Falle des Kations 279 erheblich höher liegt als für das Carben 278. Das Carben 278 kann durch Rotation um die C-C-Bindung die für die intramolekulare Einschlebung notwendige Konformation einnehmen und so Phthalan 272 bilden, während dem Kation 279 nur der Weg über die intermolekulare Reaktion zu 277 offen bleibt. Die säurekatalysierten Zersetzungen von 270 in Oxetan/Methanol weisen einen auffällig hohen Anteil Phthalan 272 auf, der mit steigender Oxetankonzentration zunimmt. Selbst in reinem Methanol wird 272 mit 12,5% gebildet und sollte aus den genannten Gründen nicht direkt aus einer intramolekularen Reaktion von 279 resultieren.

Da die Reaktionslösungen THF enthalten, ist das Auftreten des Oxonium-Ions 283 bei den Zersetzungen in Methanol wahrscheinlich. Hierbei ist die Rotationsbarriere aufgehoben und eine intramolekulare Spaltung zu 272 (Weg a) oder eine intermolekulare Reaktion zu 274 (Weg b) möglich.



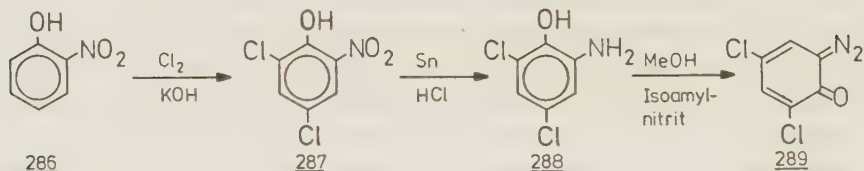
Letzterer Weg sollte jedoch im geringeren Maße beschriftet werden. Die Tatsache, daß das THF bei den säurekatalysierten Zersetzungen von 270 in Oxetan/Methanol die rel. Ausbeuten kaum beeinflusst, spricht für das Oxonium-Ion 281 (Schema 18) als Vorstufe des Phthalans 272. Die ausgeprägte Lösungsmitte-abhängigkeit bei der Produktbildung von 272 und 274 bestärken diese Vermutungen.

Die Reaktionen von 278 und 279 bei den Belichtungen des Natriumsalzes 269 in Oxetan/Methanol sollen in Schema 18 veranschaulicht werden. 267 und 266 stellen Oxidationsprodukte des Carbens 278 dar, während 273 durch H-Abstraktion gebildet wird. In reinem Methanol läßt sich Phthalan 272 mit 45,9% nachweisen und steigt mit der Oxetankonzentration bis auf 66,9% an, während der Anteil des Methyl ethers 274 bis auf 4,3% absinkt. Ob und in welchem Maße Phthalan 272 aus dem Oxonium-Ion 281 entsteht, ist nicht sicher. Dieses Verhalten und die Konkurrenz der Stevens-Umlagerung (zu 276) und der intramolekularen Eliminierung (zu 275) mit den anderen Reaktionen weisen auf eine hohe Beteiligung des Ylids 280 bei der Produktbildung hin. Das Verhältnis von 276/275 ist in einem geringen Maße vom Lösungsmittel abhängig und steht im Einklang mit den 131/130-Werten (Seite 49), die Friedrich bei der Photolyse des Phenyl diazomethans 128 in Oxetan/Methanol gefunden hat. Wie weit eine Protonierung auf der Stufe des Carbens 278 erfolgt, kann nicht bestimmt werden, da das Einschleppungsprodukt 284 nicht nachgewiesen und somit das Verhältnis der Ylid-Folgeprodukte zu dem Einschleppungsprodukten nicht errechnet werden konnte. Die Alkoholfunktion in 278 kann mit dem leeren p-Orbital des Carbens (278) in Wechselwirkung treten. Das Carben könnte dadurch stabilisiert und selektiver werden, so daß eine Einschleppung in die α -C-H-Bindung des Oxetans zu Produkt 284 nicht mehr erfolgt.

Es sollte untersucht werden, ob das Oxonium-Ion 281 auch intramolekular durch die benzyllische HO-Funktion gespalten werden kann. Bei den Belichtungen von 269 in Lösungsmitteln mit hohen Oxetananteilen bzw. in reinem Oxetan konnte gaschromatographisch kein zusätzliches Produkt nachgewiesen werden, so daß die Bildung von 282 ausgeschlossen wurde. Die intramolekulare Reaktion zu 282 kann also nicht mit der intermolekularen Oxonium-Ion-Öffnung durch Methanol in Sinne einer S_N2 -Substitution konkurrieren. Es ist wahrscheinlich, daß das Oxonium-Ion 281 nicht die für eine S_N2 -Substitution erforderliche Konformation 281b einnehmen kann. Eine ausführlichere Diskussion dieses Problems erfolgt an späterer Stelle (97).

3.15 3,5-Dichlor-2-oxo-3,5-cyclohexadienyliden

3.15.1 Synthesen



2,4-Dichlor-6-nitrophenol 287 ¹²⁵⁾ wurde durch Chlorierung des 2-Nitrophenols 286 in 3-molarer wäßriger KOH synthetisiert und mit Zinn in Salzsäure zum Dichloraminophenol 288 reduziert. Diazotierung mit Isoamylnitrit in Methanol lieferte das Chinondiazid 289 ¹²⁶⁾ als orangefarbenen Feststoff.

3.15.2 Ergebnisse der Reaktionen

Das Chinondiazid 289 wurde in verschiedenen Oxetan/Methanol-Gemischen bestrahlt. Es wurden folgende Produkte durch AGC identifiziert und ihre abs. und rel. Ausbeuten (in %) (Tabelle 28) bestimmt.

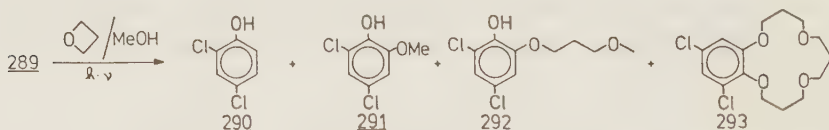


Tabelle 28

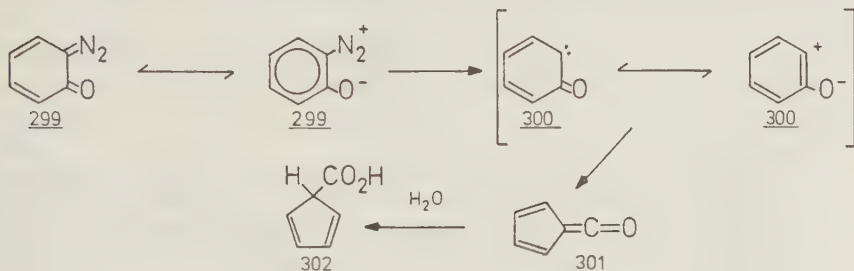
n(Ox.) / n(MeOH)	abs. Ausb.	<u>290</u>	<u>291</u>	<u>292</u>	<u>293</u>
Ox. pur	4,3	80,7	-	-	13,3
3,1	15,1	50,1	26,3	23,6	Spur
0,93	18,8	45,9	30,7	23,4	Spur
0,31	22,5	42,0	44,5	13,5	-
MeOH pur	29,2	47,8	52,2	-	-

Die Produkte 290-293 konnten mittels HPLC abgetrennt und durch ihre Spektren charakterisiert werden. Die Lösungen waren nach den Photolysen dunkelbraun gefärbt. Die geringen Ausbeuten

deuten auf einen hohen Polymerenanteil hin.

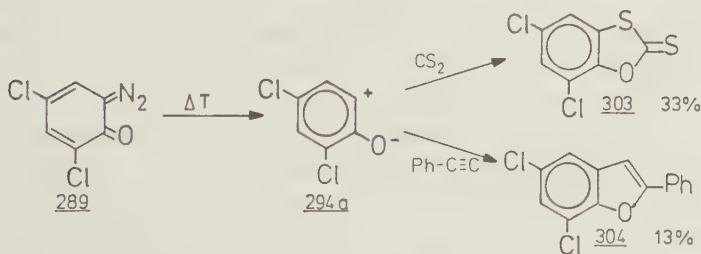
3.15.3 Diskussion der Ergebnisse

Aromatische o-Diazooxide spalten bei der Thermolyse oder bei den Belichtungen Stickstoff ab. Die dabei entstehenden Ketocarbene erleiden die für sie typische Wolff-Umlagerung ¹²⁷⁾.



Studien von Huisgen und Mitarbeiter haben gezeigt, daß man die Wolff-Umlagerung durch elektronenziehende Substituenten im wandernden Rest abbremsen kann.

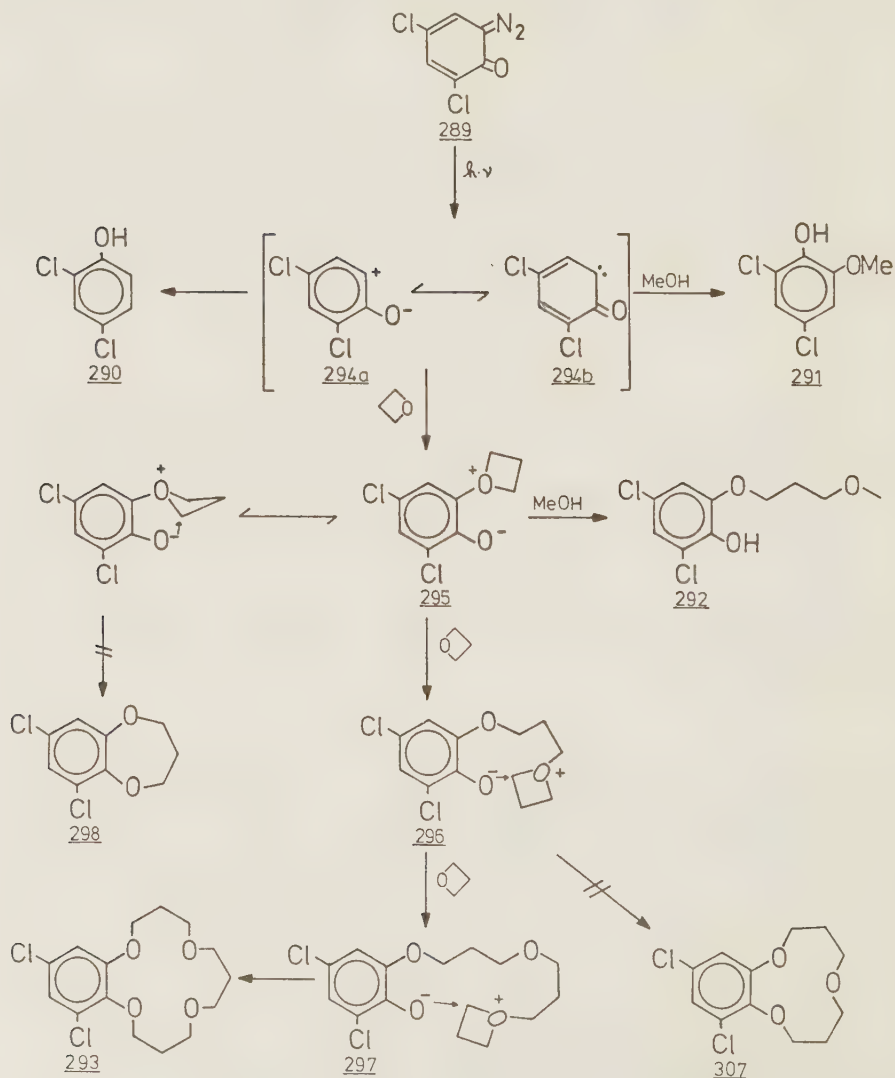
Auch das Diazid 289 führt bei der thermischen Zersetzung zu einem durch die Chlorsubstituenten stabilisierten Ketocarben 294a. Dieses kann auch als dipolare Zwischenstufe 294a formuliert werden und als solche durch Schwefelkohlenstoff ¹²⁷⁾ oder Phenylacetylen ¹²⁹⁾ abgefangen werden.



Die Abspaltung des Stickstoffs ist geschwindigkeitsbestimmend und vom Lösungsmittel unabhängig ¹²⁷⁾. Es handelt sich somit um eine Reaktion des Ketocarbens.

Das Diazid 289 bzw. das Ketocarben 294 sollten von Oxetan unter Bildung einer dipolaren Zwischenstufe 295 abgefangen werden. Der Reaktionsverlauf ist in dem Schema 19 veranschaulicht.

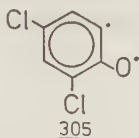
Schema 19



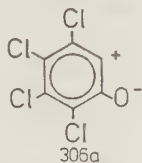
Intramolekulare Ringöffnung der Zwischenstufe 295 sollte zu dem cyclischen Ether 298 führen. Dieser konnte aber nicht nachgewiesen werden.

Die Belichtungen von 289 in Oxetan/Methanol weisen 2,4-Dichlorphenol 290 als Hauptprodukt und die Ether 291 und 292 in einer geringeren Ausbeute auf.

Die Bildungsweise von 290 ist unklar. Grundsätzlich muß man das Biradikal 305 in die Diskussion mit einbeziehen, welches durch H-Abstraktion das Phenol 290 liefern kann.



Huisgen und Mitarbeiter fanden bei ihren Untersuchungen keinerlei Hinweise auf radikalische Zwischenstufen analog 305 und schlossen diese bei den Thermolysen bzw. Photolysen aus (127)-130). Huisgen fand in seinen Arbeiten jedoch keine Phenole. Es ist bekannt, daß das Ketocarben 306 in der Lage ist, Hydrid-Ionen abzulösen (127)131).



Dies könnte eine alternative Erklärung für die Bildung von 292 sein.

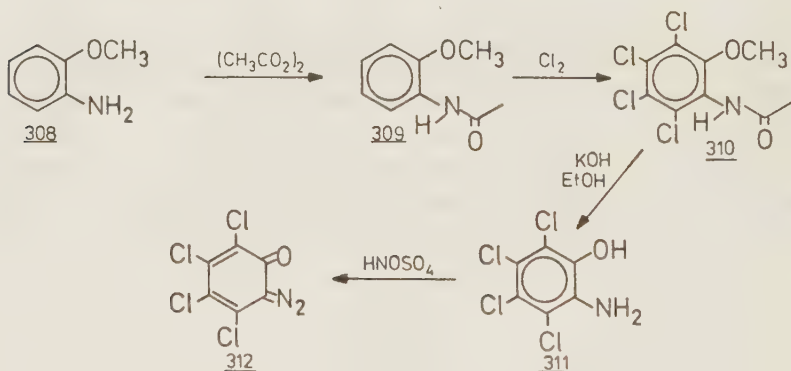
294a reagiert direkt mit Methanol zu dem Ether 291 und mit Oxetan zu der dipolaren Zwischenstufe 295, die durch Methanol als Produkt 292 abgefangen und somit nachgewiesen werden kann. Der Kronenether 293 entsteht nur in reinem Oxetan in 19,3%-iger Ausbeute und verdient besondere Beachtung. Oxetan bildet mit 295 neue Oxonium-Ionen 296 und 297. Dies entspricht den ersten beiden Schritten einer kationischen Polymerisation cyclischer Ether (132). Oxonium-Ion 297 kann die geeignete Konformation einnehmen, um dann intramolekular mit dem phenolischen Sauerstoff zu 293 zu reagieren. Die Bildungsweise von 293

zeigt, daß das Fehlen von 298 (307) nicht auf elektronische, sondern auf sterische Effekte zurückzuführen sein sollte. Wie 281 kann wohl auch 295 nicht die für eine intramolekulare S_N2 -Substitution geforderte Konformation einnehmen.

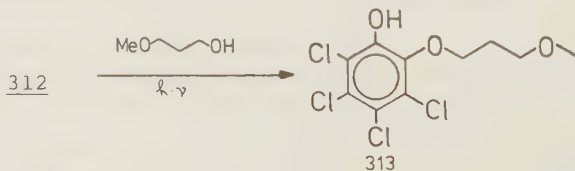
Das Carben 306 sollte durch die zusätzlichen Chlorsubstituenten im Vergleich zum Carben 294 besser stabilisiert sein. Aus diesem Grunde sollte es weniger Polymere und mehr Oxetan-Folgeprodukte bilden.

3.16 2,3,4,5-Tetrachlor-2-oxo-3,5-cyclohexadienyliden

3.16.1 Synthesen



O-Acetanisidid 309 wurde durch Erhitzen von o-Anisidin 308 in Essigsäureanhydrid hergestellt. Chlorierung von 309 lieferte 2,3,4,5-Tetrachlor-o-acetanisidid 310, welches mit konz. alkoholischer KOH zu 3,4,5,6-Tetrachlor-2-aminophenol 311 verseift wurde. Diazotierung von 311 mit Nitrososchwefelsäure führte zum Tetrachlor-1,2-benzochinondiazid 312.

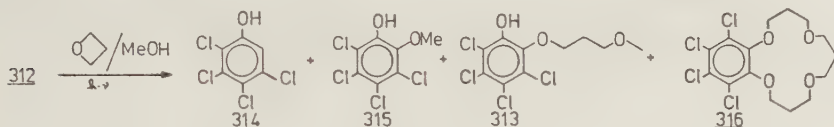


Durch Belichtung von 312 in 3-Methoxy-1-propanol konnte der

Trimethylenglykoether 313 unabhängig synthetisiert und durch HPLC isoliert werden.

3.16.2 Ergebnisse der Reaktionen

Durch AGC konnten bei den Belichtungen vier Produkte nachgewiesen werden.



Die rel. und abs. Ausbeuten (in %) sind in der Tabelle 29 aufgeführt.

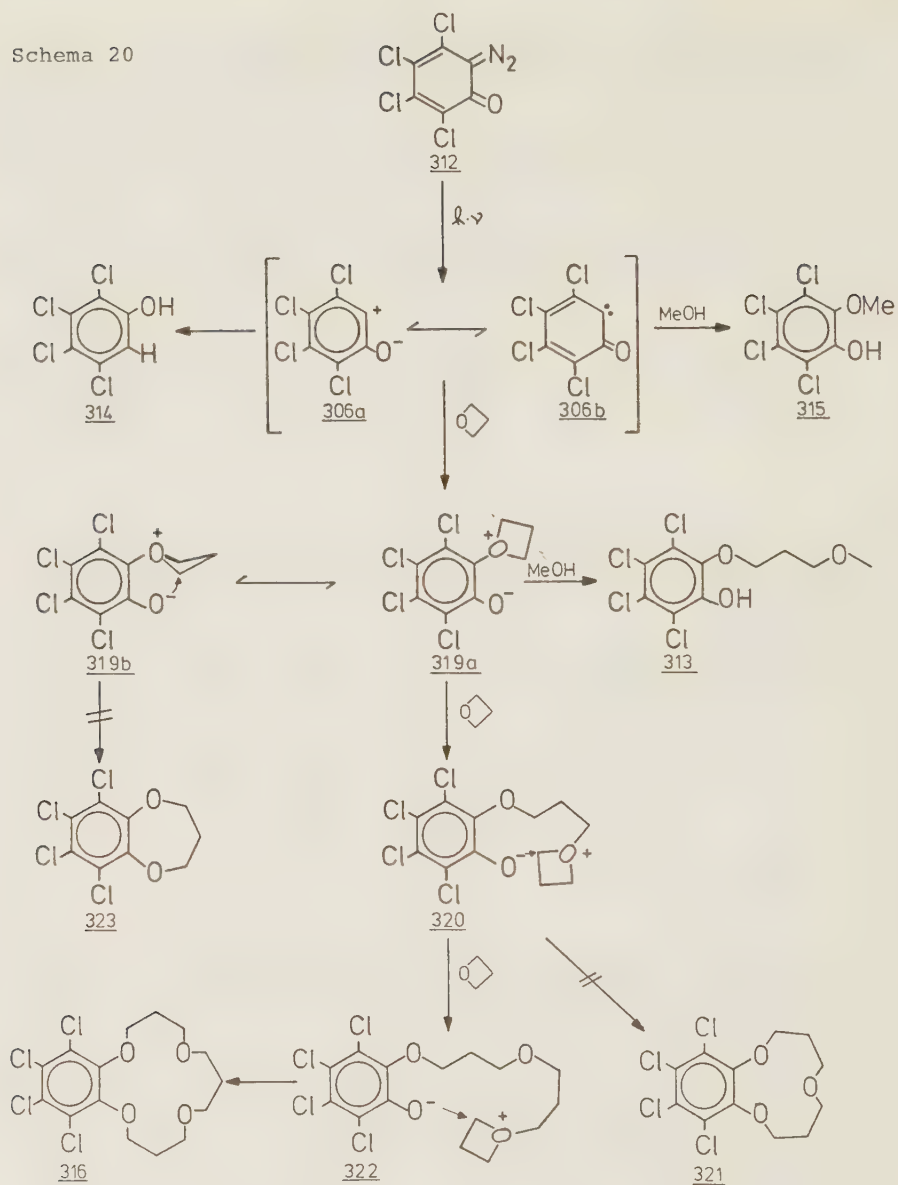
Tabelle 29

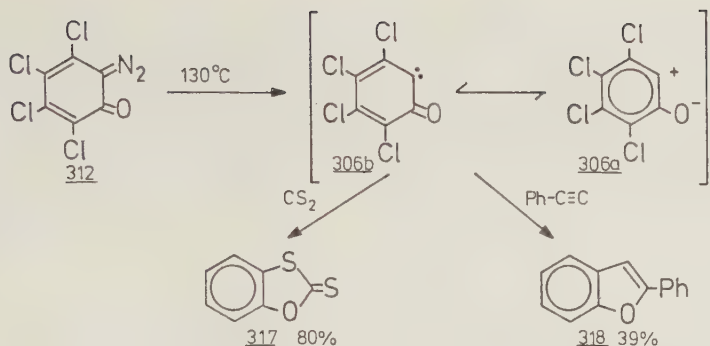
n(Ox.)/n(MeOH)	abs.Ausb.	<u>314</u>	<u>315</u>	<u>313</u>	<u>316</u>
Ox. pur	26,6	37,6	-	-	62,4
6,2	29,0	58,8	14,1	13,4	13,7
3,1	35,1	51,3	18,3	18,3	11,7
0,93	39,0	46,1	31,7	22,2	Spur
0,31	49,5	46,5	42,5	11,0	-
MeOH pur	61,4	44,1	55,9	-	-

Die Verbindungen 314, 315 und 316 wurden aus diesen Umsetzungen mittels HPLC abgetrennt und durch ihre Spektren charakterisiert.

3.16.3 Diskussion der Ergebnisse

Im Tetrachlorbenzochinon-1,2-diazid 312 hat die carbenoide Zwischenstufe 306 durch die zwei zusätzlichen Chloratome so an Stabilität gewonnen, daß die Thermolyse in Schwefelkohlenstoff die Isolierung von 80% des kristallinen Adduktes 317 gestattet, während die Umsetzung in Phenylacetylen Produkt 318 in 39%-iger Ausbeute liefert 127)131).

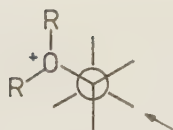




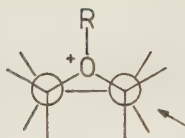
Huisgen berichtet über die Isolierung von 70% Tetrachlor-2-methoxyphenol **315** als einzigem definierbarem Produkt bei der Photolyse von **312** in Methanol ¹²⁷⁾. Tetrachlorphenol **314** wird als Nebenprodukt nicht erwähnt, entsteht jedoch bei allen Belichtungen von **312** in Oxetan/Methanol-Gemischen. Für die Bildungsweise der Produkte **313-316** gilt das unter 3.15.3 Gesagte; sie entspricht dem Reaktionsschema 20. Die in der Tabelle 29 angegebenen abs. Ausbeuten sind ungefähr doppelt so hoch wie die für die Belichtungen von **289** (Tabelle 28). Weiterhin fällt der hohe Anteil von **316** mit 62,4% bei den Umsetzungen in reinem Oxetan auf. Die Bildung von **316** kann in Oxetan/Methanol-Gemischen 6,2 und 3,1:1 noch erfolgreich mit den anderen Reaktionen konkurrieren; dies spricht für eine höhere Stabilität der dipolaren Zwischenstufe **306a** bzw. **319**. Trotz der stärkeren Beteiligung von **319** am Reaktionsverlauf in reinem Oxetan können die Produkte **321** und **323** nicht nachgewiesen werden. Die Gründe dafür sollten wie bereits erwähnt, nicht elektronischer sondern sterischer Natur sein.

3.17 Diskussion der Ergebnisse von 3.14-3.16 im Hinblick auf sterische Faktoren

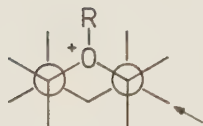
Garritty ¹³³⁾ und Winstein ⁴⁶⁾ konnten durch Umsetzungen an cyclischen und offenkettigen Oxonium-Ionen zeigen, daß die Oxonium-Ionenspaltung stark von sterischen Faktoren geprägt wird. Die Newman-Projektionen stellen die idealen Konformationen offenkettiger (1) und cyclischer Ether (2-4) dar.



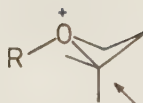
(1)
Ethyl



(2)
5-Ring



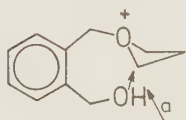
(3)
6-Ring



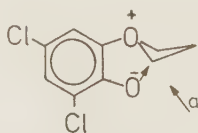
(4)
4-Ring

Nur ein nucleophiler Angriff in Pfeilrichtung führt zur Spaltung und ist bei offenkettigen (1) und 6-gliedrigen Ringen (3) wegen starker sterischer Wechselwirkungen gehindert. Trimethyloxoniumfluoroborat hydrolysiert ca. zehnmal schneller als das Triethylanaloge ⁴⁶⁾. Reaktion in sauren Medien ergeben für den Typ (3) 18% Ringöffnungsprodukte, während diese bei 5-Ring-Oxonium-Ionen (Typ 2) zu 98% gebildet werden ¹³³⁾. Auf Grund der geringen Wechselwirkungen ist für (4) vollständige Öffnung zu erwarten.

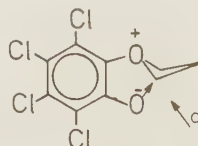
Die Ergebnisse zeigen, daß die Ringöffnung stark von sterischen Parametern bestimmt wird und nur durch nucleophilen Angriff aus der Pfeilrichtung in Sinne einer S_N2 -Substitution erfolgt. An dieser Stelle seien noch einmal die Konformationen 281, 295 und 319 aufgeführt.



281



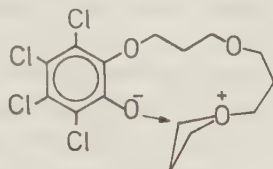
295



319

Die Pfeile a deuten die Richtung für einen idealen Substitutionsverlauf an, der zur Öffnung der Oxonium-Ionen führen soll-

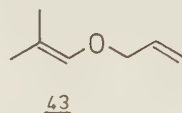
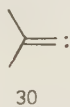
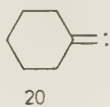
lte. Im Fall des Oxonium-Ions 281 wäre die Substitution denkbar, tritt aber nicht auf. Der Grund dafür könnte die ungünstige Ringgröße des 7-gliedrigen Übergangszustandes sein, während dieser für 295 und 319 als 5-Ring ideal erscheint. Bei den letzteren Beiden kann der nucleophile Angriff nicht aus idealer Richtung erfolgen und die Bildung von 298 und 316 bleibt aus.



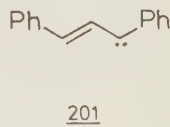
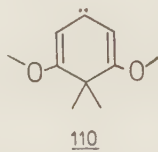
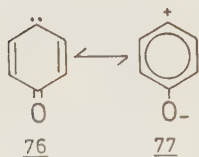
322

322 besitzt hingegen für die intramolekulare Oxonium-Ion-Öffnung ideale Voraussetzungen und 316 entsteht in guter Ausbeute.

Ziel des ersten Teils der Arbeit war es, mehr über die Protonierung von Vinylcarbenen zu erfahren.



Die Erzeugung von 20 aus dem Nitrosooxazolidon 4 in Oxetan/Methanol zeigte nur im geringen Maße Ringerweiterungsprodukte, die aus einem Kation resultieren sollten. Verwendet man das Triflat 6 als Carbenquelle, so werden diese Produkte nicht gebildet. Das Dimethylvinyliden verhält sich analog. Generierte man 30 aus dem Nitrosooxazolidon 40 in Methanol/-2-Methoxy-1-propen, so ließen sich eindeutige Kation-Folgeprodukt nachweisen, während diese bei der Umsetzung des Triflats 41 fehlten. Reaktion von 30 (aus dem Triflat 42) in Oxetan führte zu dem Isobutenylallylether 43, wodurch das Ylid direkt nachgewiesen wurde. In Benzylmethyl- und Allylether als Lösungsmittel ist es naheliegend, daß 30 mit diesen Ylide bildet, die protoniert und gespalten werden. Es wurde weder das Stevens- noch das Allyl-Umlagerungsprodukt gefunden. Da die Bildung der Ylide aus Vinylidenen mit Ethern wahrscheinlich ist, muß man davon ausgehen, daß diese zur Stevens-Umlagerung nicht befähigt sind.

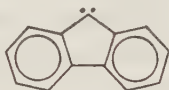


2,5-Cyclohexadien-4-onylidene 76 reagierte in reinem Oxetan zum Produkt der Stevens-Umlagerung und zu Verbindungen, die sich aus der Reaktion der dipolaren Grenzstruktur 77 mit Oxetan und Alkoholen ableiten lassen. In Oxetan/Methanol-Gemischen konnte die Stevens-Umlagerung kaum mit den anderen Reaktionen konkurrieren. 4,4-Dimethyl-2,5-cyclohexadienyliden 98 bildete in Oxetan neben dem Stevens-Umlagerungsprodukt auch das

intramolekulare Eliminierungsprodukt des Oxetan-Ylids und das Einschleibungsprodukt des Carbens in die α -C-H-Bindung des Oxetans. In protischen Lösungsmitteln (Oxetan/Methanol) wurde das Carben 98 zu einem stabilen und selektiven Kation protoniert, so daß die Reaktion des Oxetans mit diesem kaum noch zum Zuge kam. Das Carben 110 wurde in Methanol ausschließlich protoniert und ergab ein Folgeprodukt des Kations, welches durch die Methoxygruppen stabilisiert wird. Ähnlich wie 98 verhielt sich auch 1,3-Diphenylpropyliden 201, welches nur mit Methanol (zum Allylkation) und nicht mit Oxetan reagierte. Weitere Hauptreaktion des Carbens 201 war die intramolekulare Addition an die Doppelbindung unter Bildung eines Cyclopropens, welches dann photochemisch dimerisierte.



124



152

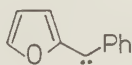


167

Diphenylcarben 124, Fluorenyliden 152 und Dicarbomethoxycarben 167 bildeten alle in Oxetan die Produkte der Stevens-Umlagerung, der C-H-Einschiebung und der intramolekularen Eliminierung. Aus dem Vergleich der Produktverteilungen in reinem Oxetan und in Oxetan/Methanol-Gemischen kann geschlossen werden, daß Diphenylcarben 124 in den methanolhaltigen Lösungsmitteln protoniert wird. Das entstehende Kation ist noch reaktiv genug, um auch mit Oxetan Produkte zu bilden. Der Übergang vom Diphenylcarben 124 zum Fluorenyliden führte erwartungsgemäß in geringerem Maße zur Protonierung auf der Stufe des Carbens und zu einem stabileren Ylid, dessen negative Ladung in einem aromatischen 6π -Elektronensystem delokalisiert ist. Die Reaktion des Dicarbomethoxycarbens 167 mit Methanol und Oxetan konnte nur durch den Ylid-Mechanismus erklärt werden. Auffällig war, daß im Vergleich zum Fluorenyliden die Stevens-Umlagerung bei höheren Methanolkonzentrationen nur schlecht mit der Protonierung des Oxetan-Ylids konkurrieren kann.

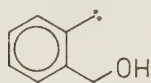


239a

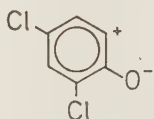


262a

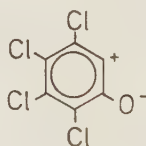
2-Furylcarben 239a zeigte als Hauptreaktion die Öffnung des Furanringes. Mit steigender Oxetankonzentration trat die Stevens-Umlagerung und die Protonierung des Oxetan-Ylids mit folgender Öffnung durch Methanol zum Trimethylenglykoether merklich in Erscheinung. Anhand eines typischen Kation-Folgeproduktes konnte das Ausmaß der Protonierung des Carbens 239a abgeschätzt werden, die in Methanol überwiegend und bei hohen Oxetan/Methanol-Verhältnissen nur geringfügig erfolgte. Die zusätzliche Phenylgruppe im 2-Furylphenylcarben 262a bewirkte eine Selektivitätserhöhung des Carbens bzw. des hier durch Protonierung entstehenden Kations, sodaß die Reaktion mit Oxetan ausblieb.



278

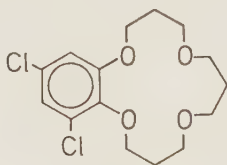


294a

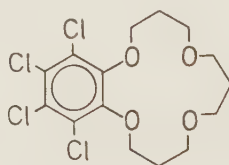


306a

(2-Hydroxymethylphenyl)-carben 278 verhielt sich ähnlich wie Fluorenyliden. Eine intramolekulare Spaltung des Oxonium-Ions, welches aus 278 und Oxetan gebildet wurde, konnte nicht beobachtet werden. Die Carbene 294 und 306 führten in Oxetan/Methanol-Gemischen hauptsächlich zu den Methyl- und Trimethylenglykoethern. Eine intramolekulare Oxonium-Ion-Öffnung erfolgt erst nach mehreren intramolekularen Additionsschritten zu 293 und 316.



293



316

Die Produkte 293 und 316 beweisen, daß das Fehlen von einfachen intramolekularen Spaltungsprodukten nicht auf elektronische, sondern auf sterische Faktoren zurückzuführen ist.

5. EXPERIMENTELLER TEIL

5.1 Geräte und Betriebsbedingungen

5.1.1 Analytische Gaschromatographie (AGC)

Geräte: Perkin-Elmer F-20 und F22
Siemens Sichromat 1

Trärgas: Stickstoff und Wasserstoff (Sichromat)
Durchfluß: 1 ml/min.
Splitverhältnis: 1/100

Detektor: Flammenionisationsdetektor (FID)

Säulen: Glaskapillarsäulen, Durchmesser 0,25-0,38 mm
Länge, Belegungsmaterial und Temperatur sind
jeweils angegeben

Integratoren: Perkin-Elmer Minigrator M2
Dialog Computing Integrator Modell 308

Auswertung der Chromatogramme:

Die Identifizierung der auftretenden Produkte erfolgte durch Vergleich mit den Retentionszeiten authentischer Proben und / oder nach präparativer Abtrennung durch Spektren. Die Retentionszeiten sind in Minuten angegeben, gemessen vom Zeitpunkt der Einspritzung bis zum Peakmaximum. Die angegebenen Produktverhältnisse ergaben sich aus den elektronisch ermittelten Peakflächen, wobei die Absolutausbeuten durch Zugabe eines inneren Standards bestimmt wurden. Die in den Tabellen angegebenen Produktverhältnisse sind Mittelwerte aus mindestens 2 verschiedenen Versuchen und mehreren Einspritzungen.

5.1.2 Präparative Gaschromatographie (PGC)

Gerät: Varian Aerograph 920

Trärgas: Stickstoff
Durchfluß 150ml/min

Detektor: Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Säulen: gepackte Glassäulen, Durchmesser 6-8 mm
Länge, Belegungsmaterial und Temperatur sind

bei den jeweiligen Trennungen angegeben.

Injektor- und Detektortemperaturen liegen 20-40 °C über der Säulentemperatur. Die Retentionszeit ist von der Injektion bis zum Peakmaximum gemessen.

5.1.3 Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Pumpen: Laboratory Data Control Constametric I, II
Knauer HPLC Pump Modell 64, Latek P400

Detektoren: Differentialrefraktometer der Firmen:
Waters (R401), Knauer und Latek

Injektoren: Rheodyne

Säulen: Kieselgel 60, 5 μ m
Länge: 30 cm Durchmesser: 2,5 cm
normal phase (Polygosil), reverse phase (RP18)

Lsg.mittel: Lösungsmittelgemische werden in den jeweiligen Trennungen angegeben

5.1.4 Niederdruckflüssigkeitschromatographie (LPLC)

Druck: Preßluft, max. 5 bar

Detektoren: Melz Differentialrefraktometer LCD 201

Säulen: Kieselgel 60 20-45 μ m (Grace)
Länge: 30 cm Durchmesser: 3 cm

Lsg.mittel: Lösungsmittelgemische werden in den jeweiligen Trennungen angegeben

5.1.5 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Geräte: Varian T 60 (60 MHz CW)
Bruker WM80 (80 MHz FT)
Bruker AM400 (400 MHz FT)

Lsg.mittel: Lösungsmittel sind zu den gemessenen Spektren angegeben

Für die Form der Signale sind folgende Abkürzungen gewählt worden:

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplet
q	Quartett
quin	Quintett
m	Multiplet
k	komplex
br	breit
sept	Septett
dt	Dublett von Triplets
td	Triplet von Dubletts
a	aufgespalten

5.1.6 Infrarotspektroskopie (IR)

Gerät: Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer 257

Die Substanzen wurden entweder in Lösung (Chloroform als Lösungsmittel), als Film zwischen 2 NaCl-Platten oder als KBr-Preßling vermessen. Die Lage der Banden ist in cm^{-1} angegeben.

5.1.7 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium I. Beetz in Kronach durchgeführt.

5.1.8 Schmelzpunktbestimmungen

Geräte: Apparatur nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi)
Koflersche Heizbank (Fa. Reichert)
Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

5.2 Allgemeine Versuchsvorschriften

5.2.1 Tosylhydrazone

Es wurden die jeweils angegebenen Mengen an Tosylhydrazid in absoluten Methanol gelöst, mit den entsprechenden Mengen der Carbonylverbindungen tropfenweise versetzt und 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde das ausgefallene Tosylhydrazon abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Fielen die Tosylhydrazone auch beim Abkühlen auf -30°C nicht aus, so wurde das Lösungsmittel bis auf eine kleine Menge im Vakuum abgezogen und der Rückstand im Ultraschallbad für ca. 5 Minuten behandelt. Wenn an dieser Stelle noch keine Kristallisation eintrat, gab man zum Animpfen der Lösung wenige Kristalle Tosylhydrazid hinzu.

5.2.2 Natriumsalze der Tosylhydrazone

Zu einer Lösung von 1 mmol Tosylhydrazon in etwa 5 ml absolutem THF gab man bei 0°C 1 mmol NaH und ließ noch eine halbe Stunde bei dieser Temperatur rühren. Nun gab man die achtfache Menge an trockenem Pentan hinzu und saugte das ausgefallene Salz nach einer weiteren halben Stunde über eine Glassinterfritte ab. Das Salz wird mit trockenem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

5.2.3 Photolysen

Als Strahlungsquelle diente, wenn nicht anders angegeben, ein Hg-Hochdruckbrenner der Quarzlampengesellschaft Hanau (TQ 150), der sich in einem wassergekühlten Quarzschacht befand. Als Probengefäß diente je nach gewünschter Lichtdurchlässigkeit ein Duran- oder Quarzringgefäß. Die meisten Photolysen wurden in verschiedenen Methanol/Oxetan-Gemischen durchgeführt. Oxetan ¹⁴⁴⁾ ist eine relativ leichtflüchtige Substanz, so daß die Belichtungen bei 0°C erfolgten. Es wurden nur abso-

lutes Methanol und über Natrium getrocknetes Oxetan (durch Kurzwegdestillation umkondensiert) verwendet. Es konnte nicht in üblicher Weise mit Stickstoff gespült werden, da sich sonst die Methanol/Oxetan-Verhältnisse zu sehr geändert hätten. Das Lösungsmittelgemisch wurde mit flüssigem Stickstoff eingefroren, im Hochvakuum evakuiert, wieder aufgetaut und erneut eingefroren. Dieser Prozess wurde noch zweimal wiederholt. Auf diese Weise gelangten die gelösten Gase in die Gasphase und wurden durch Evakuieren beseitigt. Nach Auftauen des Lösungsmittelgemisches wurde mit Stickstoff belüftet. Bei allen Photolysen wurde die Abhängigkeit von der Belichtungsdauer geprüft. Sollte die Produktverteilung zeitabhängig sein, so wird an geeigneter Stelle darauf hingewiesen.

Die folgende Tabelle gibt die Molverhältnisse bei gegebenen Volumenverhältnissen von Oxetan/Methanol an.

$n(\text{Ox.})/n(\text{MeOH})$	0,31	0,62	0,93	1,24	1,86	u.s.w.
$v(\text{Ox.})/v(\text{MeOH})$	0,5	1	1,5	2	3	u.s.w.

5.2.4 Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid

Zu einer Suspension der angegebenen Menge Lithiumaluminiumhydrid in absolutem Ether wurde die entsprechende Menge der Carbonylverbindung getropft und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. (Kontrolle der Reaktion durch AGC). Anschließend hydrolisierte man vorsichtig unter Eiskühlung mit der gerade notwendigen Menge Wasser. Der Hydroxidniederschlag wurde abfiltriert und gut mit Ether gewaschen. Nach Trocknen des Filtrates über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel abrotiert.

5.2.5 Veretherung von Alkoholen

Man löste die angegebene Menge des Alkohols in absolutem THF, fügte portionsweise die notwendige Menge NaH hinzu und erhitze 20 Minuten unter Rückfluß. Nach Abkühlen des Gemisches setzte man den entsprechenden Überschuß des Alkylhalogenids hinzu und ließ 2 Stunden unter Rückfluß reagieren. Nach

beendeter Reaktion wurde das Gemisch auf Eis gegossen und dreimal mit der nach dem Ansatz bemessenen Menge an Ether extrahiert. Die über MgSO_4 getrocknete Etherphase wurde im Vakuum einrotiert.

5.2.6 Mangandioxid

48 g KMnO_4 wurden in 300 ml Wasser gelöst und auf 80°C erwärmt. Hierzu tropfte man gleichzeitig eine Lösung von 42,5 g Mangan(II)-sulfat-Hydrat in 90 ml Wasser und eine Lösung von 23 g NaOH in 60 ml Wasser, wobei die Temperatur auf 85°C gehalten wurde. Nachdem man eine weitere Stunde bei 90°C gerührt hatte, saugte man das Mangandioxid-Hydrat ab und wusch mit viel heißem Wasser. Für die einzelnen Reaktionen wurde das Mangandioxid durch azeotrope Destillation mit Benzol aktiviert.

5.3.1 Cyclohexylidencarben

5.3.1.1 5,5-Pentamethylen-3-nitroso-2-oxazolidon 4 20)

a) (1-Hydroxycyclohexyl)-essigsäureethylester 1

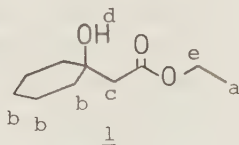
Ansatz: 40 g (0,61 mol) Zinkpulver (aktiviert)
 83,5 g (0,5 mol) Bromessigsäureethylester
 59,8 g (0,61 mol) Cyclohexanon
 80 ml Benzol
 20 ml Ether
 Ausbeute: 45,5 g (49%)
 Sdp. : 93°C/0,2 Torr

IR (Film):

3500, 2980, 2920, 2860, 1710, 1450, 1400, 1370, 1350, 1260,
 1200, 1130, 1040, 1000, 920, 870, 850 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
1,2	3	t	a,e 7	a
1,3-2	10	m	-	b
2,4	2	s	-	c
3,3	1	s	-	d
4,12	2	q	a,e 7	e



b) (1-Hydroxycyclohexyl)-essigsäurehydrazid 2

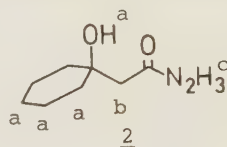
Ansatz: 31,2 g (0,18 mol) 1
 15 g (0,3 mol) 100%-iges Hydrazinhydrat
 20 ml abs. Ethanol
 Ausbeute: 28 g (95%)
 Smp. : 102-104°C Lit.: 102-105°C 20)

IR (KBr):

3400, 3310, 3200, 2980, 2960, 2880, 1650, 1525, 1460, 1370, 1290, 1270, 1240, 1180, 1100, 1050, 1000, 990, 970, 930, 900, 870, 860, 750 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
1,2-1,8	11	m	a
2,3	2	s	b
3,3-4,5	3	br.s	c



c) 5,5-Pentamethylen-2-oxazolidon 3

Ansatz: 25 g (0,14 mol) Hydrazid 2

11 g (0,16 mol) Natriumnitrit in 40 ml Wasser

140 ml 2,5 n-HCl

280 ml Benzol/Chloroform: (3/1)

Ausbeute: 15 g (69%)

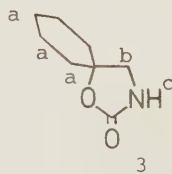
Smp. : 103°C Lit.: 102-103°C ²⁰⁾

IR (KBr):

3300, 2940, 2870, 2850, 1740, 1500, 1450, 1400, 1350, 1300, 1270, 1200, 1160, 1130, 1100, 1090, 990, 970, 950, 930, 900, 850, 840, 800, 770, 750, 690 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
1,3-2,1	10	m	a
3,3	2	s	b
5,85	1	br.s	c



d) 5,5-Pentamethylen-3-nitroso-2-oxazolidon 4

Ansatz: 1 g (6,4 mmol) Oxazolidon 3

80 ml 2n HCl

0,44 g (6,44 mmol) Natriumnitrit in 14 ml Wasser

Ausbeute: 1,05 g (89%)

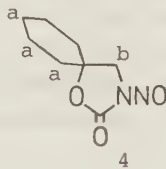
Smp. : 83°C Lit.: 82-83°C 20)

IR (KBr):

2950, 2880, 2860, 1800, 1530, 1460, 1380, 1330, 1280, 1270,
1220, 1175, 1100, 1060, 1040, 990, 970, 900, 890, 870, 810,
760, 720 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
1,3-2,0	10	m	a
3,55	2	s	b



5.3.1.2. Cyclohexylidenmethyltriflat 6 21)

a) Cyclohexylidenmethyltrimethylsilylether 5

Ansatz: 17 g (0,15 mol) Cyclohexancarbaldehyd

19,5 g (0,18 mol) Trimethylchlorsilan

36,3 g (0,36 mol) Triethylamin

60 ml DMF

Ausbeute: 22 g (80%)

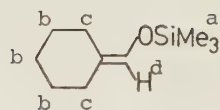
Sdp. : 80°C/15 Torr Lit.: 75-76°C/12 Torr 21)

IR (Film):

3060, 2960, 2920, 2850, 1670, 1450, 1400, 1380, 1250, 1215,
1150, 1090, 1050, 1020, 980, 920, 870, 840, 750, 690 cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
0,2	9	s	a
1,3-1,8	6	m	b
1,85-2,3	4	m	c
6,0	1	br.s	d



5

b) Cyclohexylidenmethyltriflat 6

Ansatz: 14,7 g (0,08 mol) Silylenolether 5

120 ml 0,71 n-MeLi-Lösung (0,086 mol)

180 ml DME

25,9 g (0,09 mol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid

Ausbeute: 14 g (72%)

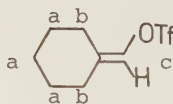
Sdp. : 79-82°C/15 Torr Lit.: 83-86°C/18 Torr ²¹⁾

IR (Film):

2980, 2900, 1670, 1470, 1440, 1260, 1220, 1190, 1160, 1120, 1040, 1020, 950, 920, 880, 800 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
1,64	6	br.s	a
1,9-2,4	4	m	b
6,4	1	br.s	c



6

5.3.1.3 Desaminierung des Nitrosooxazolidons 4 ²⁴⁾

Diese Reaktion wurde in verschiedenen Lösungsmittelgemischen durchgeführt. Zur Bestimmung der absoluten Ausbeute wurde nach beendeter Reaktion Diglyme als Standard zugesetzt.

Ca. 50 mg (0,3 mmol) des Nitrosooxazolidons 4 wurden in 2 ml des Lösungsmittelgemisches gelöst, mit ca. (1,8 mmol) der verwendeten Base versetzt und bei Raumtemperatur gerührt, bis die gelbe Lösung farblos wurde. Man gab 10 mg des Standards

hinzu und untersuchte das Reaktionsgemisch nach Kurzwegdestillation mittels AGC.

- a) Ansatz: Base 200 mg Na₂CO₃
 Lösungsmittel Methanol/Oxetan (1/1)
- b) Ansatz: Base 200 mg Na₂CO₃
 Lösungsmittel Methanol/Oxetan (1/4)
- c) Ansatz: Base 40 mg tert.-Kaliumbutanolat
 Lösungsmittel tert.-Butanol
- d) Ansatz: Base 40 mg tert.-Butanolat
 Lösungsmittel tert.-Butanol/Oxetan (1/1)

Die Reaktionszeiten betrugen bei a und b ca. 2 Stunden und bei c und d ca. 6 Stunden.

In den folgenden Tabellen sind die absoluten und relativen Ausbeuten (in %) der verschiedenen Desaminierungen aufgeführt.

	n(Ox.) / n(MeOH)	abs. Ausb.	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>
a)	0,62	93,5	46,6	11,5	2,9	39
b)	2,48	70,1	18,7	6,0	6,4	68,9

Cyclohexanon 14 ist nur in Spuren entstanden.

	n(Ox.) / n(tert. BuOH)	abs. Ausb.	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>11</u>	<u>15</u>
c)	0	96	32,4	35,3	32,3	-
d)	0,62	89	8,1	33,7	23,2	35,0

Cycloheptenyl-tert.-butylether 8 ist mit weniger als 1% entstanden.

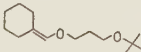
5.3.1.4 Umsetzung des Triflats 6 mit tert.-BuOK in Oxetan 21)

Zu einer Lösung von 55 mg (0,5 mmol) tert.-BuOK in 2 ml Oxetan wurden 97 mg des Triflats 6 in einer Zeit von 45 Min. bei

-20°C getropft und über Nacht gerührt.

Aufarbeitung:

Zur Ausbeutebestimmung wurden 20 mg Diglyme als Standard hinzugegeben. Man gab 2 ml Pentan hinzu, wusch die organische Phase zweimal mit 1 ml Wasser und trocknete mit MgSO_4 .

			
abs.Ausb.	<u>13</u>	<u>15</u>	
53	43	57	(Angaben in %)

5.3.1.5 Umsetzung des Dimethyl-diazomethylphosphonats mit Cyclohexanon und tert.-BuOK in Oxetan ²⁵⁾

In einem 100 ml Dreihalskolben, der mit einem KPG-Rührer, Gasein- und Auslaß ausgestattet war, gab man 1,5 ml Oxetan und 45 mg (0,4 mmol) tert.-BuOK und kühlte auf -78°C ab, während mit Stickstoff gespült wurde. Dazu wurde eine Lösung von 55 mg (0,4 mmol) der Diazoverbindung in 1 ml Oxetan in einer Zeit von einer Minute getropft. Man ließ noch 5 Minuten rühren. In dieser Zeit färbte sich die Lösung hellbraun. Anschließend gab man 34 mg (0,35 mmol) Cyclohexanon in 1 ml Oxetan hinzu, wobei eine eindeutige Stickstoffentwicklung zu erkennen war. Diese Reaktionsmischung wurde noch 12 Stunden bei -78°C und 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Aufarbeitung:

Es wurden 10 mg Diglyme als Standard hinzugegeben. Man gab die Reaktionsmischung in 25 ml Wasser und extrahierte dreimal mit 25 ml Ether. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 25 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet.

Neben wenig nicht umgesetztem Cyclohexanon wurde als einziges Produkt der Trimethylenglykoether 15 in 35%-iger Ausbeute gefunden.

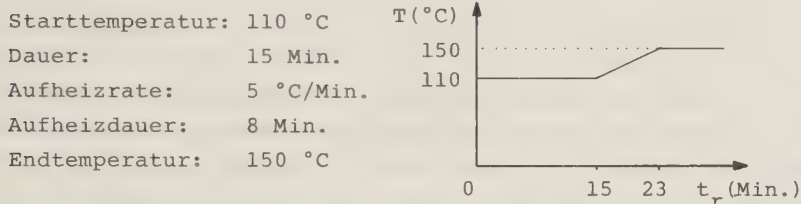
Analytische GC-Bedingungen für die Produkte der Umsetzungen
5.3.1.3-5.3.1.5

Die AGC-Analyse erfolgte mit dem Sichromat mittels Temperaturprogramm.

Säule: Carbowax CW-20m

Länge: 44 m

Schematische Darstellung des Temperaturprogramms



Retentionszeiten in Min.

<u>9</u>	<u>13</u>	<u>10</u>	<u>14</u>	<u>8</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>15</u>
8,0	9,7	10,0	11,2	11,6	18,2	30,6	35,1

5.3.1.6 Darstellung der Vergleichssubstanzen

Cyclohexancarbaldehyd 10, Cycloheptanon 11 und Cyclohexanon 14 standen als Vergleichssubstanzen zur Verfügung. Die anderen Verbindungen wurden wie folgt dargestellt bzw. isoliert.

a) 1-tert.-Butoxycyclohepten 8

I) 1-Chlorcyclohepten 7 ²²⁾

57,1 g (0,45 mol) Cycloheptanon wurden bei 0°C zu 118 g PCl₅ (0,55 mol) in einer Zeit von 3 Stunden getropft. Die Reaktionsmischung wurde dann auf 250 g Eis gegossen und nach 1 Stunde mit Dichlormethan (dreimal 50 ml) extrahiert. Die organische Phase wusch man zweimal mit 50 ml Wasser, trocknete über Na₂SO₄ und engte im Vakuum ein. Das farblose Produkt

wurde anschließend destilliert.

Ausbeute: 46 g (72%)

Sdp. : 82°C/40 Torr Lit: 54-59°C/14 Torr ²²⁾

IR (Film):

3060, 2940, 2880, 1650, 1450, 1360, 1310, 1280, 1230, 1190, 1170, 1150, 1040, 1010, 970, 960, 930, 850 cm⁻¹.

II) 1-tert.-Butoxycyclohepten 8 ²³⁾

Zu einer gerührten Lösung von 18,9 g (0,168 mol) tert.-BuOK in 100 ml THF wurden unter N₂-Spülung bei 65°C 10 g (0,076 mol) 1-Chlorcyclohepten getropft. Nach 2 Stunden kühlte man ab, vermischte die Reaktionslösung mit 20 ml gesättigter K₂CO₃-Lösung und goß sie in 200 ml Wasser. Es wurde dreimal mit 100 ml Ether extrahiert. Die Etherextrakte wurden zweimal mit 100 ml K₂CO₃-Lösung gewaschen, über K₂CO₃ getrocknet und fraktioniert.

Mit der ersten Fraktion konnten 0,3 g (2,3%) reines tert.-Butoxycyclohepten erhalten werden. Das restliche Substanzgemisch wurde nicht weiter untersucht.

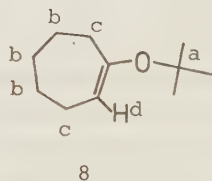
Sdp. : 88°C/15 Torr

IR (Film):

3100, 3040, 3000, 2960, 2860, 2700, 1660, 1450, 1400, 1380, 1280, 1260, 1240, 1180, 1170, 1160, 1120, 1080, 1030, 1000, 970, 930, 910, 890, 860, 840, 800 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
1,22	9	s	-	a
1,58	6	m	-	b
1,9-2,3	4	m	-	c
5,22	1	t	7	d



b) Methoxymethylencyclohexan 9 ³²⁾

Die Darstellung erfolgte durch Desaminierung des Nitrosooxazolidons 4 in Methanol nach der Vorschrift 5.3.1.3. 9 wurde durch PGC für die Aufnahme der Spektren abgetrennt.

PGC-Bedingungen:

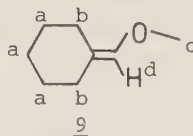
Säule: OV 101 Länge: 1,5 m Temp.: 80°C t_R = 22 Min.

IR (CDCl₃):

3000, 2940, 2840, 1600, 1450, 1330, 1230, 1200, 1130, 1020 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
1,5	6	m	a
1,8-2,2	4	m	b
3,52	3	s	c
6,75	1	br.s	d



c) tert.-Butoxymethylencyclohexan 13 ²¹⁾

Die Darstellung erfolgte durch Desaminierung des Nitrosooxazolidons 4 in tert.-BuOH nach der Vorschrift 5.3.1.3. 13 wurde durch PGC für die Aufnahme der Spektren abgetrennt.

PGC-Bedingungen:

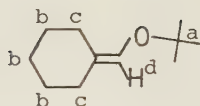
Säule: OV 101 Länge: 1,5 m Temp.: 125°C t_R = 7,5 Min.

IR (CDCl₃):

2990, 2940, 2860, 1600, 1450, 1370, 1270, 1260, 1240, 1190, 1140, 1100, 1040, 850 cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
1,25	9	s	a
1,55	6	m	b
1,9-2,3	4	m	c
5,95	1	br.s	d



13

d) Trimethylenglykol-cyclohexylidenmethyl-methylether 12

Die Darstellung erfolgte durch Desaminierung des Nitrosooxazolidons 4 nach der Vorschrift 5.3.1.3 in einem Oxetan-/Methanol-Gemisch von 4/1. Die Substanz wurde für die Spektren und Elementaranalyse durch PGC abgetrennt.

PGC-Bedingungen:

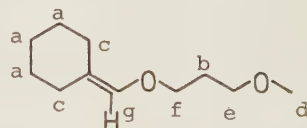
Säule: OV 101 Länge: 1,5 m Temp.: 100°C t_R = 25 Min.

IR (CDCl_3):

2940, 2900, 2870, 1690, 1600, 1450, 1370, 1280, 1250, 1220, 1200, 1150, 1100, 850 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
1,5	6	m	-	a
1,85	2	quin	be;bf 6,4	b
1,9-2,2	4	m	-	c
3,35	3	s	-	d
3,49	2	t	be 6,4	e
3,75	2	t	bf 6,4	f
5,8	1	br.s	-	g



12

Elementaranalyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ $M = 184,28 \text{ g/mol}$

ber.: 71,69% C 10,94% H

gef.: 71,83% C 10,90% H

e) Trimethylenglykol-cyclohexylidenmethyl-tert.-butylether 15

Die Darstellung erfolgte durch die Desaminierung des Nitroso-oxazolidons 4 nach der Vorschrift 5.3.1.3 in einem 1/1 Oxetan/tert.-BuOH-Gemisch. Die Substanz wurde für die Spektren und Elementaranalyse durch PGC abgetrennt.

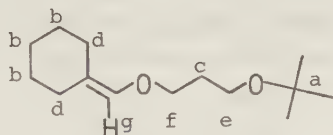
PGC-Bedingungen:

Säule: OV 101 Länge: 1,5 m Temp.: 125°C t_R = 15 Min.

IR (CDCl₃):

3000, 2940, 2890, 2880, 1680, 1450, 1275, 1260, 1240, 1200, 1160, 1080, 1030, 1010, 840 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung	<u>15</u>
1,15	9	s	-	a	
1,55	6	m	-	b	
1,82	2	quin	ce;cf 6,4	c	
1,85-2,2	4	m	-	d	
3,45	2	t	ce 6,4	e	
3,73	2	t	cf 6,4	f	
5,8	1	br.s	-	g	

Elementaranalyse: C₁₄H₂₆O₂ M = 226,36 g/mol

ber.: 74,28% C 11,57% H

gef.: 74,33% C 11,61% H

5.3.2 Dimethylvinyliden

5.3.2.1 Darstellung von 1-Trimethylsilyl-2-methyl-1-propenyltriflat 42

a) 2-Isopropyl-1,3-dithian ³⁴⁾

Eine Lösung aus 64,8 g (0,6 mol) 1,3-Propandithiol, 43,2 g (0,6 mol) Isobutyraldehyd und 750 ml Chloroform wurde auf -20°C abgekühlt, eine Stunde gerührt und mit 20 ml $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ -Lösung versetzt. Man ließ die Reaktionsmischung langsam bis auf Raumtemperatur erwärmen und rührte über Nacht.

Aufarbeitung: Die Reaktionslösung wurde jeweils dreimal mit 150 ml Wasser, 10%-ige KOH und wieder mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat wurde eingeeengt und destilliert.

Ausbeute: 77 g (74%)

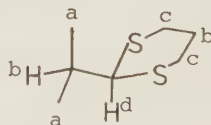
Sdp. : 128°C/50 Torr

IR (Film):

2950, 2900, 1470, 1420, 1385, 1370, 1325, 1280, 1250, 1190, 1110, 1010, 920, 870, 770 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
1,2	6	d	ab 7	a
1,6-2,2	3	m	-	b
2,7-2,9	4	m	-	c
3,95	1	d	bd 5	d



b) 2-Isopropyl-2-trimethylsilyl-1,3-dithian ³⁴⁾

In einem 2 l-Dreihalskolben löste man 65 g (0,4 mol) 2-Isopropyl-1,3,-dithian in 750 ml trockenem THF. Unter N_2 -Spülung wurden bei -40°C innerhalb einer Stunde 275 ml einer 1,6-molaren n-BuLi-Lösung (0,44 mol) zugetropft. Man ließ auf -25°C

erwärmen und rührte 2 Stunden. Nun tropfte man langsam 43 g (0,4 mol) Trimethylchlorsilan hinzu und hielt die Reaktions-temperatur für weitere 6 Stunden auf -25°C.

Aufarbeitung: Man gab 100 ml Wasser hinzu und destillierte das meiste THF ab. Weitere 200 ml Wasser wurden hinzugegeben und die Lösung dreimal mit 200 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen wurden mit 10%-iger KOH und mit Wasser gewaschen. Die über Kaliumcarbonat getrocknete organische Phase wurde eingengt und destilliert.

Ausbeute: 75 g (81%)

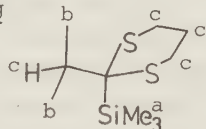
Sdp. : 85°C/0,1 Torr

IR (Film):

2960, 2910, 2840, 1470, 1420, 1385, 1370, 1325, 1250, 1170, 1130, 1110, 1000, 945, 915, 890, 840, 775, 735, 690 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
0,2	9	s	-	a
1,2	6	d	ab 7	b
1,9-3,2	7	m	-	c



c) Isobutyryltrimethylsilan 35)

In einem 2l-Dreihalskolben, der mit Aluminiumfolie vor Licht geschützt und mit einem KPG-Rührer ausgerüstet war, gab man 172,5 g (1 mol) Cadmiumcarbonat, 0,75 l 10% Wasser in Me₂SO und 46,8 g (0,2 mol) 2-Isopropyl-2-trimethylsilyl-1,3-dithian. Nach Zugabe von 271,5 g Quecksilberchlorid rührte man 6 Stunden.

Aufarbeitung: Aus dem Dreihalskolben wurde über eine 40 cm-Vigreux-Kolonne bei einem Druck von 120 mm solange destilliert, bis kein organisches Produkt mehr übergang. Das Destillat wurde dreimal mit 25 ml Pentan gewaschen und die organische Phase nach dem Trocknen über MgSO₄ destilliert.

Ausbeute: 18 g (63%)

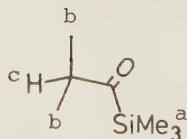
Sdp. : 92°C/140 Torr Lit: 75°C/70 mm ³⁵⁾

IR (Film):

2975, 2950, 2880, 1635, 1460, 1415, 1385, 1370, 1330, 1250, 1180, 1070, 1000, 850, 760, 700 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
0,15	9	s	-	a
0,9	6	d	bc 7	b
2,8	1	sept	bc 7	c



d) 1-Trimethylsilyl-2-methyl-1-propenyltriflat 42 ³⁵⁾

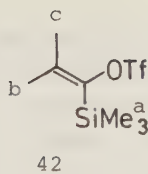
In einem 250 ml Rundkolben wurden in 150 ml Methylenchlorid 17,2 g (0,061 mol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid gelöst. Es wurde auf 0°C abgekühlt; 14,5 g (0,064 mol) N,N-Disobutyl-2,4-dimethyl-3-pentylamin und 8 g (0,056 mol) Isobutyryltrimethylsilan wurden tropfenweise hinzugegeben. Aufarbeitung: Nach 4 Stunden Reaktionszeit wurde aufgearbeitet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand mit 500 ml Pentan verdünnt. Das dabei ausfallende weiße Salz wurde abgesaugt und die Pentanlösung jeweils dreimal mit 250 ml eisgekühlter 1 n-HCl-Lösung und 100 ml Wasser gewaschen. Anschließend trocknete man über Magnesiumsulfat. Für die einzelnen Umsetzungen wurde ein Teil der pentanhaltigen Lösung am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und der hellbraune Rückstand kurzwegdestilliert. Das klare farblose Destillat war ausreichend rein.

IR (Film):

2975, 2940, 1640, 1400, 1250, 1200, 1150, 1080, 1000, 970, 900, 870, 840, 770, 700 cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
0,3	9	s	a
1,83	3	s	b
1,85	3	s	c



5.3.2.2 Umsetzung des Triflats 42 mit Oxetan ³⁵⁾

Methode a:

29 mg (0,5 mmol) KF und 33 mg (0,125 mmol) 18-Krone-6-ether wurden in 2 ml Oxetan gelöst. Bei 0°C gab man durch ein Septum 27,6 mg (0,1 mmol) des Triflats hinzu und rührte eine Stunde.

Methode b:

0,15 mol Bu_4NF wurden zu 2 ml eines 5/1-Gemisches DME/Oxetan gegeben. Bei -20°C ließ man 27 mg des Triflats (0,1 mmol) gelöst in 1 ml des gleichen Gemisches zutropfen und rührte 1,5 Stunden.

Aufarbeitung:

Man gab Dibutylether als Standard hinzu, wusch die Reaktionsgemische mit 2 ml NaCl-Lösung und trocknete mit MgSO_4 .

In beiden Versuchen konnte als einziges definierbares Produkt Isobutenylallyl ether 43 in nur 2% Ausbeute nachgewiesen werden.

Das entsprechende Stevens-Umlagerungsprodukt, 2-Isopropylidene-tetrahydrofuran 34, stand als Vergleich zur Verfügung, während Isobutenylallyl ether 43 unabhängig dargestellt wurde.

AGC-Bedingungen für das Stevens-Umlagerungsprodukt 34:

Säule: OV 101 Länge: 20 m Temp.: 70°C t_R = 9,9 Min.

AGC-Bedingungen für Isobutenylallyl ether 43

a) Säule: CW 20m Länge: 25 m Temp.: 80°C t_R = 5,8 Min.

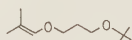
b) Säule: OV 101 Länge: 96 m Temp.: 80°C t_R = 23,6 Min.

Zur Absicherung, daß die Methoden a und b geeignet sind, das Carben zu erzeugen, wurde nach beiden Methoden das Triflat 42 mit Styrol umgesetzt. Als Carbenadditionsprodukt konnte 1-Isopropyliden-2-phenylcyclopropan in guter Ausbeute nachgewiesen werden. Auch diese Substanz stand als Vergleich zur Verfügung ²⁶⁾.

Dimethylvinyliden wurde schon früher erzeugt durch ²⁶⁾

- Desaminierung des 5,5 -Dimethyl-3-nitroso-2-oxazolidons 40 in Oxetan/Metanol.
- Umsetzung des 2-Methyl-1-propenyltriflats 41 mit tert.-BuOK in Oxetan
- Umsetzung des 1,1-Dibrom-2-methyl-1-propens mit MeLi in Oxetan
- Umsetzung des Dimethyl-diazomethylphosphonats mit tert.-BuOK und Aceton in Oxetan.

Diese Reaktionen wurden noch einmal nach Vorschrift 5.3.1.3-5.3.1.5 durchgeführt und auf die Bildung des Isobutenylallylethers untersucht. Nur im Fall b), also der Umsetzung des Triflats 41 konnte 43 neben anderen bereits bekannten Verbindungen in folgender relativer Verteilung nachgewiesen werden.



<u>43</u>	<u>38</u>	<u>36</u>	
13	31,7	55,3	(Angaben in %)

5.3.2.3 Darstellung von Isobutenylallylether 43

5,5 -Dimethyl-3-nitroso-2-oxazolidon 40 wurde nach Vorschrift 5.3.1.3 mit Na₂CO₃ in Allylalkohol desaminiert und 43 nach Kurzwegdestillation durch PGC abgetrennt.

PGC-Bedingungen:

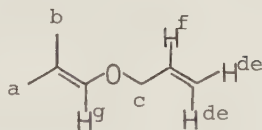
Säule: OV 101 Länge: 3 m Temp.: 60°C t_r = 52 Min.

IR (CDCl₃):

2960, 2920, 2860, 1690, 1600, 1450, 1420, 1340, 1280, 1230, 1165, 1130, 1050, 1020, 990 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
1,52	3	s	a
1,61	3	s	b
4,2	2	m	c
5,2	1	m	d
5,35	1	m	e
5,78	1	m	f
6,0	1	br.s	g



43

Elementaranalyse: C₇H₁₂O M = 112,17 g/mol

ber.: 74,95% C 10,78% H

gef.: 74,88% C 10,74% H

5.3.2.4 Erzeugung des Dimethylvinylidens 30 in 2-Methoxy-1-propen/Methanol-Gemischen

I) Desaminierung des 5,5-Dimethyl-3-nitroso-2-oxazolidons 40 mit Na₂CO₃ in Methanol/2-Methoxy-1-propen-Gemischen

Die Desaminierung wurde nach Vorschrift 5.3.1.3 mit Na₂CO₃ und Dibutylether als Standard in den entsprechenden Lösungsmittelgemischen durchgeführt.

AGC-Bedingungen:

Säule: OV 101 Länge: 41 m Temp.: 70°C

Retentionszeiten in Minuten:

<u>37</u>	<u>44</u>	<u>45</u>	<u>46</u>	<u>47</u>
4,9	7,4	11,8	13,5	33,8

Die folgende Tabelle beschreibt die absoluten und relativen Ausbeuten (in %) der verschiedenen Desaminierungen.

n(Ether)/n(MeOH)	abs. Ausb.					
		<u>37</u>	<u>44</u>	<u>45</u>	<u>46</u>	<u>47</u>
0,87	73,7	70,7	11,2	14,1	Spur	4,0
0,41	78,3	76,8	9,4	10,2	Spur	3,6

Es wurde auch Methylnitrosoharnstoff nach Vorschrift 5.3.1.3. mit Na_2CO_3 in 2-Methoxy-1-propen desaminiert. Hierbei entsteht als einziges nachweisbares Produkt das Ketal 44 in nur 1% Ausbeute.

II) Umsetzung des 2-Methyl-1-propenyltriflats 41 mit Natriummethanolat in 2-Methoxy-1-propen.

40 mg (0,19 mmol) Triflat 41, 40 mg (0,33 mmol) NaOCH_3 und 4 ml 2-Methoxy-1-propen wurden über Nacht unter Rückfluß gekocht. Vor der Aufarbeitung gab man 30,5 mg Dibutylether als Standard zu. Das Reaktionsgemisch wurde mit 2 ml NaCl -Lösung gewaschen, getrocknet und gaschromatographisch untersucht.

Neben nur sehr wenig Methylether 37 entstand das Carbenadditionsprodukt 45 in 6% Ausbeute. Das Keton 46 und das Ketal 47 konnten nicht einmal in Spuren nachgewiesen werden.

Als zusätzliche Säule wurde eine 96 m OV 101 bei 130°C herangezogen.

Retentionszeiten in Minuten:

<u>45</u>	<u>46</u>	<u>47</u>
16,8	17,9	26,3

5.3.2.5 Darstellung der Vergleichsubstanzen zu 5.3.2.4

a) 5-Methyl-4-hexen-2-on 46

I) Ethyl- γ -chlor-valerat ³⁶⁾

60 g (0,6 mol) γ -Valerolacton wurden in 180 ml EtOH gelöst, HCl wurde eingeleitet und das Gemisch erwärmte sich dabei durch eine exotherme Reaktion auf ca. 65°C. Schließlich sank die Temperatur auf 40°C ab. Nun wurde unter Erwärmen auf 65°C weitere 4 Stunden HCl-Gas eingeleitet.

Aufarbeitung:

Das Gemisch wurde auf 600 g Eis gegossen und sechsmal mit 100 ml Pentan extrahiert. Die Pentanphase wurde über MgSO₄ getrocknet und nach dem Einengen im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 50 g (51%)

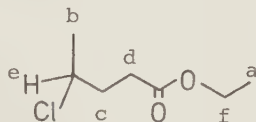
Sdp. : 108°C/61 Torr Lit.: 90-91°C/22 Torr ³⁶⁾

IR (Film):

3000, 2940, 2890, 1780, 1725, 1450, 1430, 1380, 1350, 1300, 1290, 1200, 1130, 1100, 1040, 960, 950, 930, 900, 870, 840, 790 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
1,25	3	t	af 6,8	a
1,5	3	d	be 6,4	b
2,0	2	m	-	c
2,45	2	m	-	d
4,0	1	m	-	e
4,12	2	q	af 6,8	f



II) Ethyl-2-methylcyclopropan-1-carboxylat ³⁶⁾

Zu einer Suspension von 10 g (0,26 mol) NaNH₂ in 130 ml abs. Ether wurden innerhalb 3 Stunden 41 g (0,25 mol) Ethyl- γ -chlorvalerat getropft. Dann ließ man die Reaktionsmischung 4

Tage unter leichtem Rühren reagieren.

Aufarbeitung:

Es wurden 60 ml Wasser hinzugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit 30 ml Ether extrahiert. Man trocknete die Etherphase über Na_2SO_4 und destillierte.

Ausbeute: 15 g (45,2%)

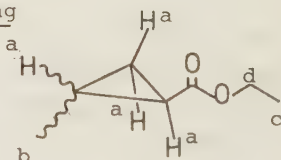
Sdp. : 104°C/170 Torr Lit.: 77°C/68,5 Torr ³⁶⁾

IR (Film):

3100, 3080, 3000, 2980, 2950, 2920, 2890, 2100, 2060, 1725, 1460, 1450, 1420, 1390, 1340, 1310, 1280, 1220, 1200, 1170, 1120, 1090, 1050, 1010, 970, 900; 870, 850, 810, 740, 690 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
0,5-1,3	4	m	-	a
1,08	3	d	ab 7,2	b
1,2	3	t	cd 7,4	c
4,07	2	q	cd 7,4	d



III) 2-(2-Methylcyclopropyl)-2-propanol ³⁷⁾

Aus 6 g (0,25 mol) Mg und 35,47 g (0,25 mol) MeJ wurde in 50 ml Ether Methylmagnesiumjodid hergestellt. Zu dieser Grignard-Lösung tropfte man 13 g (0,11 mol) 2-Methylcyclopropan-1-carbonsäureethylester, gelöst in 10 ml Ether, und kochte noch 2 Stunden unter Rückfluß.

Aufarbeitung:

Die Lösung wurde auf 100 g Eis gegossen und solange mit festem NH_4Cl versetzt, bis sich der Niederschlag auflöste. Dann extrahierte man dreimal mit 50 ml Ether, trocknete über MgSO_4 und destillierte.

Ausbeute: 9 g (72%)

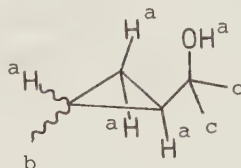
Sdp. : 130°C Lit.: 131-133°C ³⁷⁾

IR (Film):

3400, 3080, 2980, 2960, 2940, 2910, 2880, 1470, 1460, 1380, 1320, 1240, 1220, 1180, 1150, 1110, 1090, 1080, 1040, 1030, 960, 950, 930, 905, 880, 850, 810, 740, 720 cm^{-1} .

^1H -NMR (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
0,5-1,3	5	m	a
1,05	3	s	b
1,15	6	s	c



IV) 5-Methyl-4-hexen-2-on 46 ³⁸⁾

0,5 g (4,3 mmol) des Alkohols wurden in 10 ml Dichlormethan gelöst und mit 4,7 g (21,9 mmol) PCC und 0,63 g (34,4 mmol) Wasser versetzt. Man ließ 6 Stunden rühren und arbeitete auf.

Aufarbeitung:

Man filtrierte die Lösung und extrahierte den Rückstand dreimal mit 10 ml Ether. Die gesammelten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und über eine Kieselgelsäule von Polymeren befreit. Nun destillierte man das Lösungsmittel vorsichtig ab. Auf Grund der leichten Zersetzung des Produktes bei hoher Temperatur wurde die Substanz nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum durch Kurzwegdestillation isoliert.

Ausbeute: 0,4 g (80%)

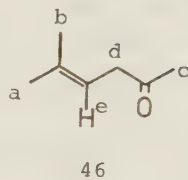
IR (Film):

2980, 2920, 2880, 1700, 1440, 1380, 1360, 1300, 1280, 1260, 1220, 1180, 1160, 1120, 980, 960, 915 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
1,6	3	br.s	-	a
1,72	3	d	be 1,3	b
2,1	3	s	-	c
3,05	2	d	de 7,0	d
5,25	1	tsept	de;be 7/1,3	e

(tspt= Triplet von Septetts)



b) 2-Methyl-5,5-dimethoxy-2-hexen 47

Die Darstellung erfolgte analog Lit. 39).

1,2 g (10 mmol) Keton 46 wurden mit 0,94 g (8,8 mmol) Ortho-essigsäuretrimethylester und 0,28 g MeOH über Nacht gerührt, nachdem mit 1 Tropfen HCl angesäuert worden war.

Aufarbeitung:

Die Lösung wurde mit festem K_2CO_3 neutralisiert, filtriert, über MgSO_4 getrocknet und dann mittels HPLC getrennt.

HPLC-Bedingungen: Pentan/Ether: 2/1 $t_R = 17,5$ Min.

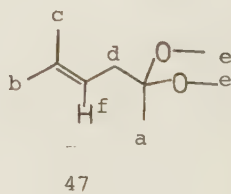
IR (Film):

3000, 2940, 2840, 1440, 1380, 1310, 1280, 1240, 1210, 1380, 1320, 1300, 1060, 920, 860, 840, 820, 740 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
1,28	3	t	ad 0,6	a
1,52	3	br.s	-	b
1,67	3	d	cf 1,4	c
2,43	2	d	df 7,0	d
3,12	6	s	-	e
5,32	1	tsept	df;cf 7/1,4	f

(tsept= Triplet von Septetts)



Elementaranalyse: $C_9H_{18}O_2$ $M = 158,24 \text{ g/mol}$
 ber.: 68,31% C 11,46% H
 gef.: 68,23% C 11,33% H

c) 1-Isopropyliden-2-methyl-2-methoxycyclopropan 45

100 mg des Triflats 41 und 100 mg tert.-BuOK wurden in 2 ml 2-Methoxy-1-propen nach der allgemeinen Vorschrift 5.3.1.4 umgesetzt. In der folgenden Tabelle sind die absolute und die relativen Ausbeuten (in %) angegeben.

		
abs. Ausb.	<u>38</u>	<u>45</u>
	40	12,8
		87,2

AGC-Bedingungen:

Säule: OV 101 Länge: 20 m Temp.: 80°C

Retentionszeiten in Minuten:

<u>38</u>	<u>45</u>
5,1	6,5

Produkt 45 wurde durch PGC für die Anfertigung der Spektren und der Elementaranalyse abgetrennt.

PGC-Bedingungen:

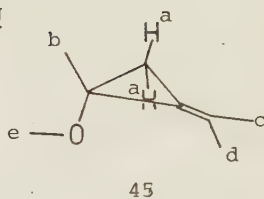
Säule: OV 101 Länge: 1,5 m Temp.: 100°C $t_R = 7 \text{ Min.}$

IR ($CDCl_3$):

3020, 2980, 2950, 2840, 1780, 1600, 1450, 1375, 1300, 1220, 1185, 1130, 1060 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
0,9-1,3	2	m	-	a
1,45	3	s	-	b
1,8	3	t	1,8	c
1,87	3	t	2,2	d
3,3	3	s	-	e



Elementaranalyse: $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ $M = 126,19 \text{ g/mol}$
 ber.: 76,14% C 11,18% H
 gef.: 76,21% C 11,24% H

Alternative Methoden zur Darstellung von 45

I) Umsetzung des Triflats 41 nach der allgemeinen Vorschrift 5.3.1.4. Anstatt tert.-BuOK nimmt man jedoch die entsprechende Menge an KH und 18-Krone-6-ether. Unter Zugabe von Dibutylether als Standard ließ sich gaschromatographisch eine Ausbeute von 34% ermitteln.

II) Umsetzung des Trimethylsilyltriflats 42 nach der Vorschrift 5.3.2.2, Methode a, in 2-Methoxy-1-propen als Lösungsmittel. Mit Dibutylether als Standard ließ sich eine Ausbeute von 75% bestimmen.

III) Umsetzung des Trimethylsilyltriflats 42 nach der Vorschrift 5.3.2.2, Methode b, in 2-Methoxy-1-propen als Lösungsmittel. Hier lag die Ausbeute bei 63,7%.

Bei diesen drei Darstellungsmöglichkeiten entstand nur das gewünschte Produkt 45.

5.3.2.6 Erzeugung des Dimethylvinylidens 30 in Di-n-propylether

Als Carbenquellen wurden das Triflat 41 und das Trimethylsilyltriflat 42 verwendet.

I) 50 mg Triflat 41 wurden nach der Vorschrift 5.3.1.4 in 2 ml Di-n-propylether als Lösungsmittel umgesetzt.

II) 27 mg Triflat 42 wurden analog der Vorschrift 5.3.2.2 (Methode a) mit KF in Di-n-propylether als Lösungsmittel umgesetzt.

III) 25 mg Triflat 42 wurden analog der Vorschrift 5.3.2.2 (Methode b) mit Bu₄NF in Di-n-propylether als Lösungsmittel umgesetzt.

Vor der Aufarbeitung wurde bei diesen Versuchen Dibutylether als Standard zugegeben.

Die folgende Tabelle gibt die absoluten und relativen Ausbeuten (in %) wieder.

				
Versuch	abs.Ausb	<u>48</u>	<u>49</u>	<u>38</u>
I)	39,3	3,1	3,6	93,3
II)	27	-	100	-
III)	21,1	-	100	-

AGC-Bedingungen: Säule: OV 101 Länge: 96 m Temp.: 80°C

Retentionszeiten in Minuten:

<u>48</u>	<u>49</u>	<u>38</u>
15,9	21,2	22,2

5.3.2.7 Darstellung der Vergleichssubstanzen zu 5.3.2.6

a) Tert.-Butylpropylether 48 ¹⁴⁸⁾

Tert.-Butylpropylether 48 wurde durch Umsetzung von tert.-Butanol in Et₂O mit NaH und Propylbromid nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.5 hergestellt.

b) Isobutenylpropylether 49

Analog der Vorschrift 5.3.1.3 wurden 500 mg Nitrosooxazolidon 40 mit Na₂CO₃ in n-Propanol als Lösungsmittel desaminiert. 49 wurde für die Anfertigung der Spektren und der Elementaranalysen durch PGC abgetrennt.

PGC-Bedingungen:

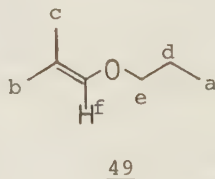
Säule: OV 101 Länge: 3 m Temp.: 40°C t_R = 25 Min.

IR (CDCl₃):

2980, 2940, 2880, 1680, 1610, 1440, 1180, 1140 cm⁻¹

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
0,92	3	t	ad 6,7	a
1,52	3	br.s	-	b
1,6	3	br.s	-	c
1,65	2	m	-	d
3,6	2	t	de 6,7	e
5,76	1	sept	bf;cf 1,4	f



Elementaranalyse: C₇H₁₄O M = 114,18 g/mol

ber.: 73,63% C 12,36% H

gef.: 73,56% C 12,19% H

5.3.2.8 Erzeugung des Dimethylvinylidens 30 in Benzylmethylether

Benzylmethylether wurde im Sinne einer Williamson-Synthese aus Benzylchlorid und NaOCH_3 in MeOH in 81% Ausbeute hergestellt. (Sdp.: $83^\circ\text{C}/70$ Torr) ¹³⁴⁾

Als Carbenquellen wurden wieder die Triflate 41 und 42 verwendet.

I) 50 mg Triflat 41 wurden analog der Vorschrift 5.3.1.4 in 2 ml Benzylmethylether als Lösungsmittel umgesetzt.

II) 27 mg Triflat 42 wurden analog der Vorschrift 5.3.2.2 (Methode a) mit KF in Benzylmethylether als Lösungsmittel umgesetzt.

III) 30 mg Triflat 42 wurden analog der Vorschrift 5.3.2.2 (Methode b) mit Bu_4NF in Benzylmethylether als Lösungsmittel umgesetzt.

Es wurde vor der Aufarbeitung Dibutylether als Standard zugegeben.

In der folgenden Tabelle sind die absoluten und relativen Ausbeuten (in %) wiedergegeben.



Versuch	abs.Ausb.	<u>37</u>	<u>38</u>	<u>50</u>
I)	26	Spur	68,7	31,3
II)	26	Spur	-	100
III)	24	Spur	-	100

AGC-Bedingungen: Säule OV 101 Länge: 20 m Temp.: a) 110°C
Retentionszeiten in Minuten: b) 80°C

Bedingung	<u>37</u>	<u>38</u>	<u>50</u>
a)	2,9	4,6	-
b)	-	3,4	16,1

5.3.2.9 Darstellung des Isobutenylbenzylethers 50

Die Darstellung erfolgte durch Desaminierung von 500 mg des Nitrosooxazolidons 40 mit Na_2CO_3 nach Vorschrift 5.3.1.3 in Benzylmethylether als Lösungsmittel. Für die Anfertigung der Spektren und der Elementaranalyse wurde die Substanz gaschromatographisch abgetrennt.

PGC-Bedingungen:

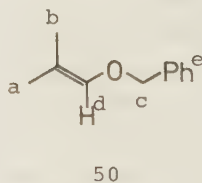
Säule: OV 101 Länge: 3 m Temp.: 150°C $t_R = 14$ Min.

IR (CDCl_3):

3060, 3040, 2980, 2920, 2880, 1690, 1600, 1450, 1375, 1350, 1270, 1230, 1220, 1150, 1020, 820 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
1,52	3	br.s	-	a
1,62	3	br.s	-	b
4,7	2	s	-	c
5,85	1	sept ad;bd	1,45	d
7,3	5	s	-	e



Elementaranalyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$ $M = 162,23\text{ g/mol}$

ber.: 81,44% C 8,7% H

gef.: 79,94% C 8,58% H

5.3.2.10 Erzeugung des Dimethylvinylidens 30 in Allylether

Als Carbenquellen wurden die Triflate 41, 42 und das Nitrosooxazolidon 40 verwendet.

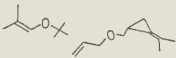
I) 50 mg Triflat 41 wurden analog der Vorschrift 5.3.1.4 in 2 ml Allylether als Lösungsmittel umgesetzt.

II) 25 mg Triflat 42 wurden analog der Vorschrift 5.3.2.2 (Methode a) mit KF in Allylether als Lösungsmittel umgesetzt.

III) 30 mg Triflat 42 wurden analog der Vorschrift 5.3.2.2 (Methode b) mit Bu₄NF in Allylether als Lösungsmittel umgesetzt.

Bei diesen Versuchen wurde Dibutylether als Standard zugegeben.

Die folgende Tabelle beschreibt die absoluten und relativen Ausbeuten (in %).

Versuch	abs.Ausb.				<u>52</u>
		<u>51</u>	<u>43</u>	<u>38</u>	
I)	40	7,3	7,5	18,8	66,4
II)	58	-	-	-	100
III)	48,2	-	-	-	100

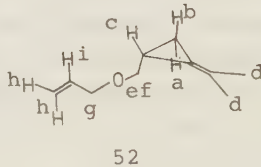
AGC-Bedingungen: a) Säule: OV 101 Länge: 20 m Temp.: 80°C
b) Säule: OV 101 Länge: 96 m Temp.: 80°C

Retentionszeiten in Minuten:

Bedingung	<u>51</u>	<u>43</u>	<u>38</u>	<u>52</u>
a)	-	4,2	4,5	17,4
b)	18,3	23,8	25,4	117,2

IV) 50 mg Nitrosooxazolidon 40 wurden analog der Vorschrift 5.3.1.3 mit Na₂CO₃ als Base in einem Methanol/Allylether-Gemisch (Volumenverhältnis 1/1) desaminiert. Als Standard wurde Dibutylether zugegeben.

In der folgenden Tabelle sind die absoluten und relativen Ausbeuten (in %) der gebildeten Produkte angegeben.



Elementaranalyse: $C_{10}H_{16}O$ $M = 152,23 \text{ g/mol}$
 ber.: 78,89% C 10,59% H
 gef.: 78,81% C 10,52% H

b) Tert.-Butylallylether 51 149)

Tert.-Butylallylether wurde nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.5 aus Butanol und Allylbromid hergestellt.

Ansatz: 7,4 g (0,1 mol) tert.-BuOH
 2,5 g (0,105 mol) NaH
 18 g (0,15 mol) Allylbromid

Ausbeute: 6,5 g (57%)

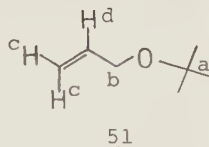
Sdp. : 88°C

IR (Film):

3080, 2980, 2950, 2920, 2880, 1725, 1650, 1470, 1425, 1410,
 1395, 1370, 1265, 1200, 1100, 1050, 925, 885, 830, 750, cm^{-1} .

^1H -NMR (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
1,2	9	s	-	a
3,86	2	dt	bd;bc 5/1,5	b
5,2	2	m	-	c
5,85	1	m	-	d



5.3.3 4-Oxo-2,5-cyclohexadienyliden

5.3.3.1 Darstellung von p-Diazophenol 66

a) p-Diazophenolhydrochlorid ⁴⁹⁾

In eine Lösung von 20 g (0,183 mol) p-Aminophenol in 240 ml Ethanol wurden bei 0°C ca. 20 g HCl-Gas eingeleitet. Nun wurden 26,44 g Isoamylnitrit bei 0°C zugetropft und 15 Minuten gerührt. Nachdem man mit 900 ml Ether verdünnt hatte, saugte man die Kristalle ab, löste sie wieder in kaltem Ethanol und fällte sie erneut durch Zugabe von Ether aus.

Ausbeute: 18,5 g (65%)

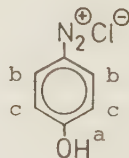
Smp. : größer 220°C

IR (KBr):

3400, 3080, 3020, 2920, 2820, 2760, 2600, 2450, 2250, 2245, 1590, 1575, 1390, 1320, 1240, 1120, 1095, 1010, 850 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
2,5	1	s	-	a
7,25	2	d	bc 9	b
8,4	2	d	bc 9	c



b) p-Diazophenol-tetrahydrat

4,0 g (25 mmol) p-Diazophenolhydrochlorid wurden in 100 ml abs. Ethanol gelöst. Man gab nun frisch hergestelltes Silberoxid (aus 8 g AgNO₃ und 1,5 g NaOH) hinzu und rührte 3 Stunden bei 0°C. Anschließend wurde die grüne Lösung filtriert und unterhalb 20°C im Vakuum bis auf 20 ml eingengt. Das Konzentrat wurde auf eine kurze Al₂O₃-Säule aufgetragen und mit einem Ethanol/Ether-Gemisch (1:2) eluiert. Man engte das gelbe Eluat ein, so daß ein gelbes Öl zurückblieb, gab 30 ml 80%-iges wäßriges Ethanol hinzu und fällte durch Zugabe von

reichlich Ether (auf -20°C vorgekühlt) die Diazoverbindung bei -20°C aus. Es wurde ein weiteres Mal aus 90%-igem Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 4,4 g (89%)

Es ist wichtig, daß dieser Versuch unter Ausschluß von direktem Licht durchgeführt wird, um eine teilweise Zersetzung zu verhindern.

c) Wasserfreies p-Diazophenol ⁵⁰⁾

Die wasserfreie Form erhielt man durch Trocknung des Tetrahydrats im Exsikkator mit P_2O_5 über Nacht bei 0°C . Anschließend kristallisierte man mehrere Male aus Ethanol/Ether bei -20°C um. Es bildeten sich orange-rote Nadeln die im ^1H -NMR-Spektrum kein Wassersignal (1,6 ppm) zeigten.

Ausbeute: 1,3 g (48%)

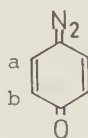
Smp. : 99°C (Zersetzung)

IR (KBr):

2940, 2860, 2640, 2450, 2100, 1600, 1470, 1405, 1270, 1240, 1140, 1100, 850 cm^{-1} .

^1H -NMR (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
5,25	2	d	ab 9	a
6,4	2	d	ab 9	b



66

5.3.3.2 Belichtung von Diazophenol 66 in Oxetan

Belichtete man ca. 20 mg der Diazoverbindung in 2 ml Oxetan, so erkannte man im AGC nur Phenol und das Stevens-Umlagerungsprodukt 71 in geringer Ausbeute. Um weitere Produkte nachzuweisen, wurde eine größere Menge (500 mg) Diazophenol bestrahlt und mittels HPLC untersucht.

Es wurden nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.3 10 Photolysen

(50 mg Diazophenol in 5 ml Oxetan) durchgeführt. Durch vorsichtiges Kurzwegdestillieren gewann man das Oxetan jeweils zurück und konnte es für die folgende Belichtung erneut verwenden. Der Rückstand wurde gesammelt, über eine kurze Kieselgelsäule vorgereinigt und dann durch HPLC getrennt.

In der folgenden Tabelle sind die Retentionszeiten (Bed.: Ether/Hexan-1:1), die ausgewogenen Mengen in mg, sowie die absoluten und die relativen Ausbeuten (in %) angegeben.

Substanz	t_r (Min.)	Ausbeute (mg)	abs.Ausb.	rel. Ausb.
<u>68</u>	16,5	1,85	0,42	5,4
<u>69</u>	20,5	9,3	1,65	20,9
<u>70</u>	22	16	2,3	27,5
<u>71</u>	36	20,7	3	38
<u>72</u>	26	4,6	0,65	8,2

Gesamtausbeute: 8,0%

IR- und ^1H -NMR-Daten der abgetrennten Verbindungen

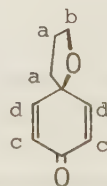
1-Oxa-spiro-[4,5]-deca-6,9-dien-8-on 71 135)

IR (CDCl_3):

3020, 3000, 2960, 2980, 1670, 1650, 1480, 1460, 1410, 1370, 1340, 1260, 1200, 1170, 1110, 970, 930, 870, 780 cm^{-1} .

^1H -NMR (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
2,08	4	m	-	a
4,06	2	k	-	b
6,1	2	d	cd 10	c
6,82	2	d	cd 10	d



71

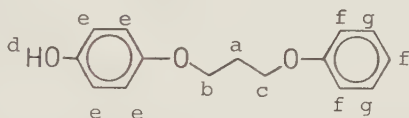
Verbindung 69:

IR (CDCl₃):

3600, 2980, 2900, 1610, 1595, 1520, 1510, 1480, 1450, 1340, 1300, 1270, 1240, 1180, 1070, 800 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
2,25	2	quin	ab;ac 6/6	a
4,12	2	t	ab 6	b
4,15	2	t	ac 6	c
4,68	1	s	-	d
6,75	4	m	-	e
6,91	3	m	-	f
7,28	2	m	-	g



Verbindung 70:

69

IR (CDCl₃):

3600, 2980, 2960, 2900, 1610, 1595, 1520, 1490, 1340, 1300, 1250, 1180, 1120, 840 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung	<u>70</u>
2,0	2	quin	ac;ae 6/6	a	
2,02	2	quin	bd;bf 6/6	b	
3,58	2	t	ac 6	c	
3,59	2	t	bd 6	d	
3,97	2	t	ae 6	e	
4,03	2	t	bf 6	f	
4,88	1	s	-	g	
6,72	4	m	-	h	
6,92	3	m	-	i	
7,28	2	m	-	j	

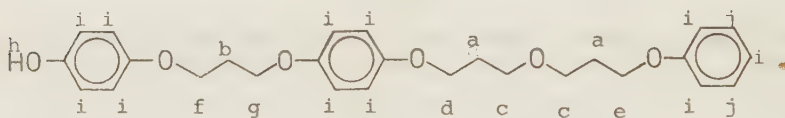
Verbindung 72:

IR (CDCl₃):

3600, 2980, 2960, 2880, 1600, 1500, 1480, 1330, 1300, 1250, 1280, 1120, 1070, 840 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
2,0	4	quin	6	a
2,22	2	quin	6	b
3,6	4	t	6	c
3,97	2	t	6	d
3,99	2	t	6	e
4,1	2	t	6	f
4,15	2	t	6	g
4,6	1	s	-	h
6,7-7	11	m	-	i
7,1-7,4	2	m	-	j

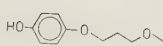


72

5.3.3.3 Belichtung von Diazophenol 66 in Oxetan/Methanol

Ca. 15 mg (0,125 mmol) Diazophenol 66 wurden nach Vorschrift 5.2.3 in verschiedenen Oxetan/Methanol-Gemischen (Volumen 2 ml) 20 Minuten (Kontrolle der Stickstoffentwicklung durch ein Diazotometer) belichtet. Das Ringgefäß bestand aus Duranglas. Zur Bestimmung der absoluten Ausbeute wurde Benzoessäureethylester als Standard hinzugegeben und die PhotolyseLösung auf die im AGC sichtbaren Produkte untersucht.

In der folgenden Tabelle sind die absoluten und relativen Ausbeuten (in %) der Belichtungen in verschiedenen Lösungsmittel-Gemischen aufgeführt.

n(Ox.) / n(MeOH)	abs.Ausb.				
		<u>68</u>	<u>73</u>	<u>71</u>	<u>67</u>
Ox. pur	9,8	10,2	-	89,8	-
6,2	23,6	7,8	20,6	32,2	39,4
1,86	26	5,5	47,7	Spur	46,8
0,93	43,4	4,7	59,4	-	35,9
0,62	48,9	4,4	65,4	-	30,2

AGC-Bedingungen: Säule OV 17 Länge: 18 m Temp.: 180°C

Retentionszeiten in Minuten:

<u>68</u>	<u>73</u>	<u>71</u>	<u>67</u>
2,9	3,6	6,2	13,8

5.3.3.4 Darstellung der Vergleichsubstanzen zu 5.3.3.3

p-Methoxyphenol 73 und der Trimethylenglykolether 67 wurden aus einer Belichtung von Diazophenol 66 in Oxetan/Methanol 1/1 durch HPLC abgetrennt. Für die Elementaranalyse wurde 67 nach der Vorschrift 5.2.5 aus p-Hydroxyphenol und 3-Brom-1-methoxypropan synthetisiert und durch HPLC gereinigt.

HPLC-Bedingungen: Pentan/Ether: 2/1 73 t_R = 23,5 Min.

67 t_R = 38,5 Min.

IR- und ^1H -NMR-Daten von 67 und 73:

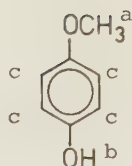
a) p-Methoxyphenol 73 ¹³⁶⁾

IR (CDCl_3):

3600, 3020, 2980, 2960, 1610, 1510, 1440, 1340, 1310, 1250, 1180, 1040, 840 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
3,75	3	s	a
4,57	1	s	b
6,85	4	s	c



73

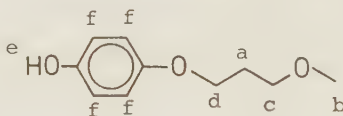
b) Trimethylenglykol-(p-hydroxyphenyl)-methylether 67

67 ist ein Feststoff mit dem Schmelzpunkt 51°C .

IR (CDCl_3):

3600, 2980, 2940, 2880, 1605, 1515, 1240, 1180, 1120, 840 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):



67

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
2,0	2	quin	ac;ad 6/6	a
3,32	3	s	-	b
3,53	2	t	ac 6	c
3,97	2	t	ad 6	d
4,6	1	s	-	e
6,82	4	s	-	f

Elementaranalyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ $M = 182,22 \text{ g/mol}$

ber.: 65,91% C 7,74% H

gef.: 63,94% C 7,54% H

c) 3-Brom-1-methoxypropan

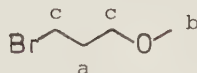
Die Darstellung erfolgte im Sinne einer Williamson-Synthese aus 1,3-Dibrompropan in $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$, wobei die Ausbeute mit ca. 20% gering war. Um reines Produkt zu erhalten, mußte mit einer 30 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert werden. (Sdp: 133°C)

IR (Film):

2980, 2940, 2900, 2840, 1450, 1390, 1360, 1340, 1290, 1270, 1225, 1125, 1040, 1010, 965, 940, 890, 880, 775 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
2,05	2	quin	ac 6	a
3,32	3	s	-	b
3,48	4	t	ac 6	c



5.3.3.5 Dienon-Phenol-Umlagerung von 1-Oxa-spiro- [4.5]-deca-6,9-dien-8-on 71 57)

20,7 mg (0,14 mmol) 71 wurden in 5 ml CHCl_3 gelöst, mit 5 Tropfen konz. HCl versetzt und 2 Stunden gerührt.

Aufarbeitung:

Man verdünnte mit 10 ml Ether und wusch die Etherphase zweimal mit 5 ml ges. NaHCO_3 -Lösung. Die wäßrige Phase wurde noch zweimal mit 10 ml Ether extrahiert und die gesammelten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet. Laut AGC war als einziges Produkt das Dienon-Phenol-Umlagerungs-Produkt 74 147) entstanden, welches durch HPLC abgetrennt wurde.

AGC-Bedingungen:

Säule: OV 17 Länge: 18 m Temp.: 180°C t_R = 10,7 Min.

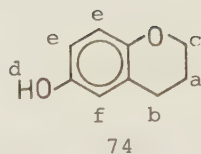
HPLC-Bedingungen: Pentan/Ether: 2/1 t_R = 23 Min.

IR (CDCl_3):

3600, 3020, 2980, 2960, 2880, 1600, 1500, 1450, 1340, 1320, 1270, 1220, 1210, 1150, 1070, 1020, 800 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
1,95	2	m	-	a
2,72	2	t	ab 6,4	b
4,1	2	t	ac 6,4	c
4,3	1	s	-	d
6,55	2	m	-	e
6,6	1	s	-	f



5.3.4. 4,4-Dimethyl-2,5-cyclohexadienyliden

5.3.4.1 Darstellung von

Diazo-4,4-dimethyl-2,5-cyclohexadien 87

a) 4.4-Dimethyl-cyclohex-2-en-1-on 58)

Eine Lösung aus 208,6 g (2,9 mol) Isobutyraldehyd und 236 g (3,4 mol) Methylvinylketon wurde innerhalb einer Stunde zu 30 ml 40%-iger methanolischer Triton-B-Lösung in 600 ml tert.-BuOH getropft. Man hielt die Temperatur während der Zugabe mit einem Eisbad auf 18-22°C. Als noch 80 ml des Keton-Aldehyd-Gemisches im Tropftrichter vorhanden waren, gab man weitere 30 ml Triton-B-Lösung zur Reaktionsmischung und tropfte dann den Rest hinzu. Man ließ noch 30 Minuten bei 30°C rühren. Die dunkelbraune Lösung goß man in eine Mischung von 1 Liter kalter verdünnter HCl und 2 Liter Ether. Die Etherphase wurde dreimal mit 1 Liter Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, eingeengt und fraktioniert.

Ausbeute: 92 g (25%)

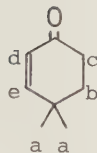
Sdp. : 75°C/15 Torr

IR (Film):

3020, 2980, 2940, 2880, 1680, 1470, 1430, 1390, 1370, 1350, 1330, 1300, 1245, 1220, 1180, 1130, 1040, 1020, 1000, 960, 940, 920, 905, 810, 765, 725, 710 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
1,1	6	s	-	a
1,8	2	dd	6,9/6,4	b
2,38	2	dd	6,9/6,4	c
5,75	1	d	de 10,3	d
6,58	1	d	de 10,3	e



b) 4,4-Dimethylcyclohexanon 58)

20 g 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-1-on wurden in 125 ml Eisessig gelöst, mit 0,4 g 10%-Pd/C-Katalysator versetzt und bei einem H_2 -Druck von 3 atm hydriert. Der Katalysator wurde durch Auftragen der Lösung auf eine kurze Kieselgelsäule und Eluieren mit 200 ml Ether entfernt. Nachdem die Lösung zu 700 ml Wasser und 600 ml Ether gegeben worden war, neutralisierte man vorsichtig mit festem NaHCO_3 . Die wäßrige Phase wurde zweimal mit Ether ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet. Nach Abrotieren des Lösungsmittels im Vakuum blieben weiße Kristalle zurück.

Ausbeute: 19,5 g (95,9%)

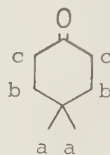
Sdp. : 39,5°C

IR (CDCl_3):

2980, 2940, 2880, 1710, 1470, 1450, 1430, 1400, 1380, 1350, 1320, 1240, 1150, 1020 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
1,05	6	s	-	a
1,62	4	t	bc 6,9	b
2,3	4	t	bc 6,9	c



c) 2,6-Dibrom-4,4-dimethylcyclohexanon ⁵⁸⁾

10 g (0,079 mol) 4,4-Dimethylcyclohexanon wurden in 30 ml Eisessig gelöst und tropfenweise mit 25,6 g (0,16 mol) Brom in einer Zeit von 20 Minuten unter Rühren und Kühlen (15-20°C) versetzt. Die gelbliche Lösung goß man in 300 ml Wasser und 400 ml Ether. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und 125 ml Pentan zugesetzt. Nach nochmaligem Waschen mit Wasser und verdünnter NaHCO₃-Lösung wurde die Lösung über MgSO₄ getrocknet und eingeeengt. Die ausgefallene Substanz kristallisierte man aus Hexan um.

Ausbeute: 16,4 g (73,3%)

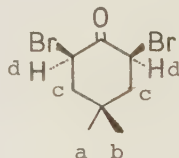
Smp. : 94-96°C Lit.: 96°C ⁵⁸⁾

IR (KBr):

2980, 2960, 2880, 1760, 1470, 1450, 1400, 1380, 1330, 1320, 1275, 1255, 1225, 1125, 1060, 1040, 830 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
1,08	3	s	-	a
1,28	3	s	-	b
2,2	4	m	-	c
4,8	2	dd	cd 13/6,5	d



d) 4,4-Dimethyl-2,5-cyclohexadienon 88 ⁵⁹⁾

Man löste 18,8 g (0,066 mol) des Dibromids in 150 ml DMF, gab 13,3 g pulverisiertes CaCO₃ hinzu und erhitze 1 Stunde unter Rückfluß. Nachdem die abgekühlte Lösung abfiltriert worden war, goß man das Filtrat in 400 ml Wasser und extrahierte achtmal mit 300 ml Hexan. Das Hexan wurde abdestilliert und der Rückstand fraktioniert.

Ausbeute: 4,2 g (51,6%)

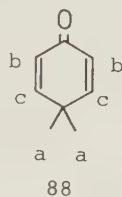
Sdp. : 93°C/17 Torr

IR (Film):

3060, 2980, 2950, 2895, 1720, 1670, 1640, 1610, 1580, 1550, 1480, 1460, 1410, 1370, 1320, 1265, 1200, 1170, 1115, 970, 930, 870, 820, 810, 780, 710 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
1,18	6	s	-	a
6,05	2	d	bc 10	b
6,78	2	d	bc 10	c



e) 4,4-Dimethyl-2,5-cyclohexadienontosylhydrazon 86 60)

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.1

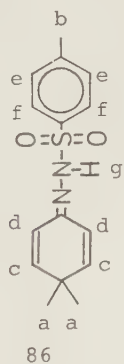
Ansatz: 1,6 g (0,013 mol) Keton
 2,4 g (0,013 mol) Tosylhydrazid
 5 ml Methanol
 Ausbeute: 3,0 g (80%)
 Smp. : 183°C

IR (KBr):

3200, 2980, 2940, 2880, 1670, 1610, 1510, 1480, 1440, 1410, 1340, 1315, 1300, 1195, 1180, 1170, 1140, 1100, 1050, 1030, 950, 930, 840, 820, 800, 790, 720 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
1,1	6	s	-	a
2,42	3	s	-	b
6,1	2	m	-	c
6,35	2	m	-	d
7,3	2	d	ef 8,3	e
7,9	2	d	ef 8,3	f
8,15	1	br.s	-	g



f) Diazo-4,4-dimethyl-2,5-cyclohexadien 87 ⁶⁰⁾

Eine Suspension von 1 g (3,4 mmol) Tosylhydrazon in 25 ml Tetraglyme wurde mit 0,1 g (4 mmol) NaH versetzt und unter leichtem Vakuum gerührt. Nach und nach reduzierte man den Druck bis auf 0,2 Torr und erhitzte das Gemisch auf 80°C. Langsam begann eine purpurfarbende Flüssigkeit in die auf -78°C gekühlte, angeschlossene Falle zu destillieren. Man erhöhte dabei die Temperatur des Ölbadens auf 95°C und ließ noch 30 Minuten reagieren. Das Destillat wurde mit 10 ml Pentan versetzt, schnell dreimal mit 50 ml Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Mit einem trockenen Stickstoffstrom wurde das Pentan vertrieben und die Diazoverbindung noch einmal kurzwegdestilliert. Die Ausbeuten lagen zwischen 10 und 20% und waren nicht gut reproduzierbar. Jedoch war die so erhaltene Diazoverbindung rein.

5.3.4.2 Belichtung von Diazo-4,4-dimethyl-2,5-cyclohexadien 87 in Oxetan/Methanol

Ca. 10 mg Diazo-4,4-dimethyl-2,5-cyclohexadien 87 wurden in 2 ml des Lösungsmittelgemischs nach Vorschrift 5.2.3 bis zur Entfärbung bestrahlt. Als Photolysekammer wurde ein Quarzringgefäß benutzt, wobei die Belichtungsdauer 30 Minuten betrug. Zur Bestimmung der absoluten Ausbeuten wurde 1-Phenylbutanon als Standard verwendet.

In der folgenden Tabelle sind die absoluten und relativen Ausbeuten (in %) der Belichtungen in verschiedenen Lösungsmittelgemischen aufgeführt.

		-153-							
									
$n(\text{Ox})/n(\text{MeOH})$	abs. Ausb.	<u>95</u>	<u>94</u>	<u>90</u>	<u>88</u>	<u>93</u>	<u>96</u>	<u>97</u>	<u>92</u>
Ox.pur	60,7	-	-	-	12	1,2	76,2	10,6	-
4,13	71,7	-	S	86,8	5,5	S	6,8	S	0,9
0,93	73	-	S	94	4,5	S	1,5	S	S
0,62	75,5	S	3	93,5	3,5	S	S	S	S
MeOH pur	77,7	S	3	94	3	-	-	-	-

(S=Spuren)

AGC-Bedingungen: Säule: OV 101 Länge: 41 m Temp.: a) 150°C
b) 110°C

Retentionszeiten in Minuten:

	<u>95</u>	<u>94</u>	<u>90</u>	<u>88</u>	<u>93</u>	<u>96</u>	<u>97</u>	<u>92</u>
a)	3	3,3	3,4	4,1	5,1	6,2	7,1	10,4
b)	4,4	5,2	5,9	7,9	12,2	16,2	19,7	-

5.3.4.3 Säurekatalysierte Zersetzung von Diazo-4,4-dimethyl-2,5-cyclohexadien 87 in Methanol

Als Säurequelle diente 70%-ige Perchlorsäure. Die Säure wurde mit Methanol gemischt und so erhielt man Methanollösungen mit unterschiedlichen Säuregehalten, die nachfolgend mit ihrer Normalität angegeben werden.

Durchführung:

2 Tropfen (ca. 10 mg) der Diazoverbindung wurden in 2 ml des säurehaltigen Methanols gegeben, die Zeit bis zur Entfärbung gemessen und anschließend mit einer Spatelspitze K_2CO_3 neutralisiert. (Überprüfung mit pH-Papier)

In der folgenden Tabelle sind die Normalitäten des säurehaltigen Methanols, die Zeiten bis zur Entfärbung und die relativen Ausbeuten (in %) angegeben.

Normalität	Reakt.-Zeit	95	94	90
0,167	ca. 5 sec.	100	-	-
0,0033	ca. 5 Min.	2,5	4,5	93
0,00033	ca. 20 Min.	Spur	Spur	100
0,000067	ca. 4 Stunden	keine Entfärbung		

Außerdem wurde der Methylether 90 in einer 0,167 und einer 0,0033 normalen Lösung über Nacht gerührt. Im ersten Fall konnte ausschließlich das Xylol 95 im AGC gefunden werden, während im zweiten Fall zu jeweils ca. 1% die Ether 94 und 90 nachgewiesen werden konnten.

5.3.4.4 Darstellung der Vergleichssubstanzen zu 5.3.4.2

- a) 8,8-Dimethyl-1-oxa-spiro-[4,5]-deca-6,9-dien 96 und
2-(4,4-Dimethyl-2,5-cyclohexadienyl)-oxetan 97

Dazu wurden 300 mg Diazoverbindung 87 in Portionen von 100 mg in 8 ml Oxetan belichtet. Für die Anfertigung der Spektren und der Elementaranalyse wurde durch HPLC vor- und durch PGC nachgetrennt.

[illegible]

PGC-Bedingungen: Säule: CW+KOH Länge: 3 m Temp.: 150°C

96 $t_r = 18,5 \text{ Min.}$

97 $t_r = 20$ Min.

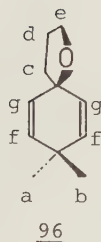
Spektroskopische Daten von 96:

IR (CDCl₃) :

3020, 2980, 2880, 1610, 1450, 1370, 1270, 1100, 1040, 810
cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
1,05	3	s	-	a
1,12	3	s	-	b
1,78	2	t	cd 7,2	c
2,03	2	quin	cd;de 7,2	d
3,92	2	t	de 7,2	e
5,6	2	d	fg 10,2	f
5,7	2	d	fg 10,2	g



Elementaranalyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ $M = 132,1 \text{ g/mol}$
ber.: 80,43% C 9,80% H
gef.: 80,55% C 9,92% H

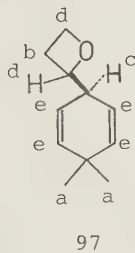
Spektroskopische Daten von 97

IR (CDCl_3):

3020, 2980, 2940, 2900, 1450, 1360, 1270, 1240, 1100, 1020,
975 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
1,05	6	s	a
2,5	2	m	b
3,03	1	m	c
4,55	3	m	d
5,55-5,72	4	m	e



Die Substanzmenge reichte gerade aus, um diese Spektren anfertigen zu können. Da diese eindeutig waren, wurde auf eine Elementaranalyse verzichtet.

b) 1-Methoxy-4,4-dimethyl-2,5-cyclohexadien 90

I) 4,4-Dimethyl-2,5-cyclohexadienol 89

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.5

Ansatz: 0,7 g (5 mmol) Keton

0,42 g (11 mmol) LiAlH₄

15 ml Ether

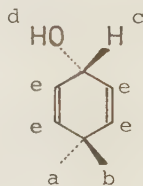
Ausbeute: 0,6 g (80%)

IR (Film):

3400, 3020, 2980, 2940, 2880, 1650, 1450, 1270, 1180, 1120,
1030, 1060, 1020, 1000, 860 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
1,02	3	s	a
1,09	3	s	b
1,85	1	m	c
4,48	1	br.s	d
5,76	4	s	e



89

II) 1-Methoxy-4,4-dimethyl-2,5-cyclohexadien 90

160 mg (1,29 mmol) Alkohol 89, 110 mg (5 mmol) NaH und 585 mg (5,1 mmol) Me₂SO₄ wurden 12 Stunden in DMF gerührt. Anschließend gab man ein gleiches Volumen Wasser hinzu, extrahierte dreimal mit 10 ml Pentan, trocknete über MgSO₄ und engte ein. Laut AGC entstand nur das gewünschte Produkt. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt, da die eingeeengte Lösung sofort PGC getrennt wurde.

PGC-Bedingungen:

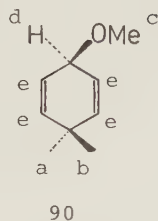
Säule: CW+KOH Länge: 3 m Temp.: 100°C t_r = 20 Min.

IR (CDCl₃):

3020, 2980, 2950, 2920, 2880, 2840, 1600, 1450, 1420, 1380, 1370, 1325, 1190, 1060 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
1,03	3	s	a
1,08	3	s	b
3,22	3	s	c
4,35	1	m	d
5,75	4	m	e



Elementaranalyse: C₉H₁₄O M = 138,21 g/mol

ber.: 78,21% C 10,21% H

gef.: 78,10% C 10,03% H

c) 1-Methoxy-6,6-dimethyl-2,4-cyclohexadien 94

I) 6,6-Dimethyl-2,4-cyclohexadienol 91 ⁶¹⁾

160 mg (1,29 mmol) Alkohol 89 wurden in 8 ml Aceton + 2 ml 0,01 n HCl gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 2 Stunden wurde aufgearbeitet. Es wurde mit NaHCO₃-Lösung neutralisiert und mit 50 ml Ether verdünnt. Die Etherphase wurde mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Den Rückstand nahm man in CDCl₃ auf. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte, daß beide Alkohole vorlagen. Laut AGC entstand ein Isomerenverhältnis von 4,5/1 zugunsten des gewünschten Produktes. Auf eine weitere Reinigung und Charakterisierung wurde verzichtet. Das Produktgemisch wurde zur Veretherung eingesetzt.

AGC-Bedingungen:

Säule: Marlophen Länge: 61 m Temp.: 100°C

89 t_R = 14,3 Min.

91 t_R = 13,8 Min.

II) Die Veretherung erfolgte analog der Darstellung von 90, wobei 600 mg des Alkoholgemisches umgesetzt wurden. Laut AGC waren beide Ether im Verhältnis 4/1 zugunsten des gewünschten Produktes entstanden. Zuerst wurde mit der HPLC vorgetrennt und durch PGC vom Lösungsmittel befreit.

HPLC-Bedingungen: Pentan/Ether: 95/5 $t_R = 12$ Min.

PGC-Bedingungen:

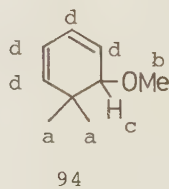
Säule: CW+KOH Länge: 3 m Temp.: 85°C $t_R = 22$ Min.

IR (CDCl₃):

3020, 2980, 2940, 2880, 2840, 1610, 1370, 1270, 1200, 1080 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
1,05	6	s	-	a
3,37	3	s	-	b
3,58	1	d	2,4	c
5,8	4	m	-	d



Elementaranalyse: C₉H₁₄O M = 138,21 g/mol
ber.: 78,21% C 10,21% H
gef.: 78,20% C 10,26% H

d) 1-Allyloxy-4,4-dimethyl-2,5-cyclohexadien 93

Die Darstellung erfolgte analog dem Methylether durch Umsatz des Alkohols 89 mit Allylbromid. Es wurde per HPLC vorgetrennt und mit PGC vom Lösungsmittel befreit.

Ansatz: 160 mg (1,29 mmol) Alkohol
0,52 g (5,1 mmol) Allylbromid
120 mg NaH
5 ml DMF

HPLC-Bedingungen: Pentan/Ether: 2/1 $t_R = 10$ Min.

PGC-Bedingungen:

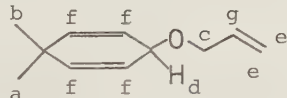
Säule: CW+KOH Länge: 3 m Temp.: 100°C $t_R = 40$ Min.

IR (CDCl₃):

3020, 2980, 2940, 2980, 1600, 1420, 1370, 1320, 1270, 1100, 1050, 1000 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
1,03	3	s	-	a
1,1	3	s	-	b
3,95	2	dt	cg;ce 6/1,5	c
4,45	1	t	df 2	d
5,2	2	m	-	e
5,76	4	m	-	f
5,9	1	m	-	g



93

Elementaranalyse: C₁₁H₁₆O M = 180,24 g/mol

ber.: 73,30% C 8,95% H

gef.: 73,26% C 9,13% H

e) Trimethylenglykol-(4,4-dimethyl-2,5-cyclohexadienyl)-methylether 92

Die Darstellung erfolgte analog dem Methylether 90. Die Substanz wurde durch PGC für die Anfertigung der Spektren und der Elementaranalyse abgetrennt.

Ansatz: 350 mg (2,8 mmol) Alkohol

270 mg NaH

1,7 g (10 mmol) 1-Brom-3-methoxypropan

10 ml DMF

PGC-Bedingungen:

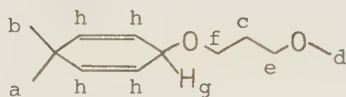
Säule: CW+KOH Länge: 3 m Temp.: 155°C $t_R = 22$ Min.

IR (CDCl₃):

3020, 2980, 2940, 2880, 1450, 1370, 1320, 1200, 1120, 1080
cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
1,02	3	s	-	a
1,08	3	s	-	b
1,82	2	quin ce;cf	6/6	c
3,32	3	s	-	d
3,45	2	t	ce 6	e
3,5	2	t	cf 6	f
4,38	1	br.s	-	g
5,72	4	br.s	-	h



92

Elementaranalyse: C₁₂H₂₀O₂ M = 196,29 g/mol
 ber.: 73,43% C 10,27% H
 gef.: 72,76% C 10,23% H

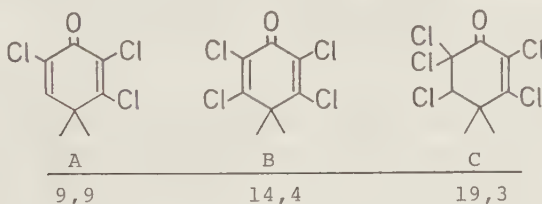
5.3.5 3,5-Dimethoxy-4,4-dimethyl-2,5-cyclohexadienyliden

5.3.5.1 Darstellung von 3,5-Dimethoxy-4,4-dimethyl-2,5-cyclohexadienontosylhydrazon 107

a) 2,3,5,6-Tetrachlor-4,4-dimethyl-2,5-cyclohexadienon 77)

In einem 1 l-Dreihalskolben mit Gaseinleitung und Rückflußkühler wurden 175 ml (2,4 mol) DMF, 75 ml Chloroform und 46,5 g (0,357 mol) 4,4-Dimethyl-2-cyclohexenon gegeben und gerührt. Es wurde Chlorgas eingeleitet, so daß durch die exotherme Reaktion die Temperatur bis auf 80-90°C anstieg. Nach 3 Stunden sank die Temperatur und die Gaseinleitung wurde unterbrochen. Man destillierte den größten Teil Chloroform ab und erhitzte das Reaktionsgemisch 40 Minuten auf 120°C. Eine ¹H-NMR-Probe zeigte, daß das gewünschte Zwischenprodukt 2,3,6-Trichlor-4,4-dimethyl-2,5-cyclohexadienon entstanden war. (1,5 ppm-6H, 7,1 ppm-1H). Man löste den Feststoff bei 75°C in möglichst wenig Chloroform und sättigte die Lösung mit Chlorgas. Diese Reaktion wurde mit aufgearbeiteten Proben im AGC verfolgt.

AGC-Bedingungen: OV 17 Länge: 20 m Temp.: 180°C



Es nahm A ab und als Zwischenstufe wurde erst C gebildet. Nach ca. 8 Stunden war A verschwunden und das Verhältnis B/C ist ca. 3. Nach weiteren 4 Stunden war C vollständig zu B übergegangen.

Aufarbeitung:

Die kalte Lösung wurde mit CHCl₃ (100 ml) und 500 ml 3 N HCl ausgeschüttelt. Man wusch die organische Phase mit 100 ml 3 N HCl und 80 ml Wasser. Die wäßrigen Phasen wurden noch zweimal mit 30 ml Chloroform extrahiert, die gesammelten organischen Phasen mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum

abrotiert.

Ausbeute: 74 g (76%)

Smp. : 144,5°C Lit.: 145°C 77)

IR (KBr):

3000, 2960, 2880, 1680, 1620, 1575, 1450, 1370, 1300, 1270, 1240, 1220, 1110, 1090, 1030, 990, 960 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

Singulett bei 1,7 ppm (2- CH_3)

b) 2,6-Dichlor-3,5-dimethoxy-4,4-dimethyl-2,5-cyclohexadienon 78)

39 g (0,15 mol) der Tetrachlorverbindung wurden in 300 ml $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (32 g NaOCH_3) eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung in 1000 ml NaCl -Lösung gegossen und mit 400 ml CCl_4 und 90 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Trocknung über MgSO_4 und Abrotieren des Lösungsmittels im Vakuum blieb ein weißer Feststoff zurück.

Ausbeute: 29 g (78%)

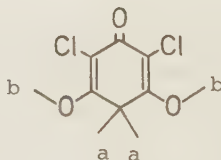
Smp. : 120-121°C Lit.: 122°C 78)

IR (KBr):

3010, 2990, 2890, 1640, 1590, 1470, 1450, 1400, 1360, 1330, 1270, 1210, 1170, 1100, 1005, 980, 910, 840, 760, 670 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
1,4	6	s	a
4,1	6	s	b



c) 3,5-Dimethoxy-4,4-dimethyl-2,5-cyclohexadienon 78)

4 g (16 mmol) der Dichlorverbindung und 1,75 g (32 mmol) NaOCH_3 wurden in 150 ml MeOH gelöst und mit 0,3 g

10%-Pd/C-Katalysator durchmischt. Man hydrierte mit einer Schüttelapparatur bei 1 bar H₂-Druck so lange, bis zwei Äquivalente H₂ (0,71 l) aufgenommen worden waren. Die Reaktion wurde per AGC kontrolliert. Es entstanden drei Produkte, wobei das Hauptprodukt mit 80% die gewünschte Verbindung war. Bei den Nebenprodukten dürfte es sich um das nicht vollständig hydrierte und um das überhydrierte Derivat gehandelt haben. Auf eine genauere Charakterisierung der Nebenprodukte wurde verzichtet. Das Hauptprodukt wurde durch LPLC abgetrennt.

Ausbeute: 1,5 g (52%)

Smp. : 95°C

LPLC-Bedingungen: Ether/Aceton: 80/20

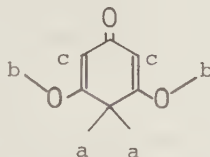
t_r = 35 Min.

IR (KBr):

3080, 3020, 2980, 2960, 1640, 1590, 1450, 1370, 1340, 1245, 1230, 1200, 1160, 1100, 1030, 990, 855 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
1,38	6	s	a
3,72	6	s	b
5,43	2	s	c



d) 3,5-Dimethoxy-4,4-dimethyl-2,5-cyclohexadienon-
tosylhydrazon 107

Die Darstellung des Tosylhydrazons konnte nicht nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.1 durchgeführt werden. Auch alle säure- und basenkatalysierten Versuche blieben erfolglos. Im folgenden wird eine erfolgreiche und reproduzierbare Darstellung beschrieben.

1,5 g Tosylhydrazid (8,3 mmol) wurden im 5 ml MeOH gelöst, mit 1,1 g (6 mmol) Keton versetzt und über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Man ließ die Lösung abkühlen und saugte die geringe Menge an Tosylhydrazon ab. Das Filtrat wurde nochmal unter

Rückfluß erhitzt, wobei dann bereits in der Hitze größere Mengen Tosylhydrazon ausfielen. Nach Absaugen über eine Glas-sinterfritte wurde aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1,0 g (50%)

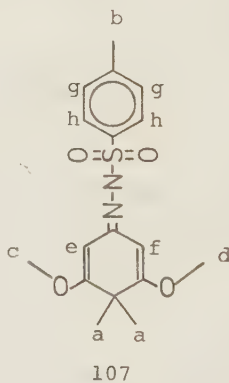
Smp. : 214°C

IR (KBr):

3200, 3020, 3000, 2950, 2850, 1660, 1600, 1470, 1420, 1390, 1340, 1320, 1250, 1230, 1200, 1150, 1100, 1040, 990, 940, 840, 820, 740, 720, 690 cm^{-1} .

^1H -NMR (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
1,26	6	s	a
2,42	3	s	b
3,65	3	s	c
3,75	3	s	d
5,28	1	s	e
5,85	1	s	f
7,35	2	d(8Hz)	g
7,8	2	d(8Hz)	h



Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ $M = 350,44 \text{ g/mol}$
 ber.: 58,26% C 6,32% H 7,99% N
 gef.: 58,37% C 6,36% H 8,10% N

5.3.5.2 Belichtung des Tosylhydrazons 107 in MeOH

200 mg (0,57 mmol) Tosylhydrazon wurden in 60 ml 0,2 n $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ -Lösung 1,5 Stunden lang belichtet, nachdem die Reaktionslösung 15 Min. mit Stickstoff gespült worden war. Zur Aufarbeitung wurde die farblose Photolyselösung am Rotationsverdampfer unter Vakuum bis auf 10 ml eingengt, mit gleichem Volumen Wasser versetzt und dreimal mit 20 ml Ether extrahiert. Die über MgSO_4 getrocknete Phase wurde eingengt und nach AGC-Untersuchung HPLC und PGC getrennt.

Laut AGC entstand nur 5-Methoxy-6,6-dimethyl-2,4-cyclohexadienon 108.

AGC-Bedingungen: Säule: OV 17 Länge: 20 m Temp.: 180°C
Retentionszeiten in Minuten

3,5-Dimethoxy-4,4-dimethyl-2,5-cyclohexadienon : 9,6
108 : 4,1

HPLC-Bedingungen: Hexan/Ether: 8/2 $t_R = 31$ Min.

Ausbeute: 40 mg (46%)

Unter diesen HPLC-Bedingungen war es die einzige Substanz, die nachweisbar war.

PGC-Bedingungen:

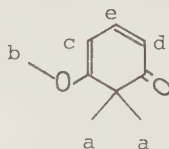
Säule: CW+KOH Länge: 3 m Temp.: 150°C $t_R = 45$ Min.

IR (CDCl₃):

2980, 2960, 2890, 2880, 1660, 1620, 1560, 1540, 1470, 1450,
1390, 1360, 1300, 1250, 1180, 1140, 1050, 1010, 820 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
1,28	6	s	-	a
3,7	3	s	-	b
5,23	1	d	ce 7	c
5,8	1	d	de 10	d
7,08	1	dd	ce;de 10/7	e



108

Elementaranalyse: C₉H₁₂O₂ M = 152,19 g/mol
ber.: 71,03% C 7,95% H
gef.: 70,84% C 7,87% H

5.3.5.3 Belichtung des Tosylhydrazons 107 in 0,5 n NaOH-Lösung

55 mg Tosylhydrazon 107 wurden in 13 ml 0,5 n NaOH gelöst und 1,5 Stunden photolysiert. Die Lösung färbte sich gelb und es fiel ein Feststoff aus, bei dem es sich um das Azin 109 handelte. Die Photolyselösung wurde dreimal mit 15 ml Ether extrahiert, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wurde in 2 ml Pentan aufgenommen, wobei das Azin 109 nicht in Lösung geht, und im AGC untersucht. Das Umlagerungsprodukt 108 ließ sich nur in Spuren nachweisen. Für die Anfertigung der Spektren und Elementaranalyse wurde das Azin aus Pentan umkristallisiert.

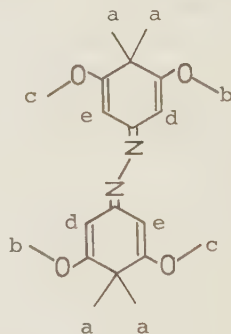
Smp. : 234°C (Zersetzung)

IR (KBr):

3000, 2960, 1650, 1600, 1470, 1400, 1360, 1340, 1230, 1200, 1160, 990 cm^{-1} .

^1H -NMR (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
1,36	12	s	-	a
3,72	6	s	-	b
3,79	6	s	-	c
5,64	2	d	de 1,2	d
6,43	2	d	de 1,2	e



109

Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$ M = 360,45 g/mol

ber.: 66,64% C 7,83% H

gef.: 66,45% C 7,94% H

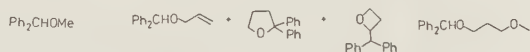
5.3.6 Diphenylcarben

5.3.6.1 Belichtung des Diphenyldiazomethans 113 in Oxetan/Methanol

Die Darstellung der Diazoverbindung erfolgte nach einer bekannten Methode, wobei sie in langen violetten Nadeln erhalten wurde ⁷⁹⁾.

Die Photolysen wurden nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.3 durchgeführt. Als Photolysekammer wurde ein Duranringgefäß verwendet. Es wurden ca. 15 mg der Diazoverbindung in 2 ml des Lösungsmittelgemisches 15 Min. bis zur Entfärbung bestrahlt und zur Ausbeutebestimmung Diphenylmethylbutylether zugegeben.

Die folgende Tabelle beschreibt die absoluten und relativen Ausbeuten (in %) der Belichtungen in verschiedenen Lösungsmittelgemischen.



n(Ox.) / n(MeOH)	abs.Ausb.	<u>114</u>	<u>115</u>	<u>116</u>	<u>117</u>	<u>118</u>
Ox.pur	20,1	-	22,4	48,2	29,4	-
31	45,3	69,7	2,2	5,0	1,2	21,9
12,4	48,5	75,1	1,2	2,5	0,76	20,4
6,2	51,9	76,4	1,23	1,84	0,3	20,2
3,1	58,5	84,5	Spur	Spur	Spur	15,5
0,62	74,0	88,8	-	-	-	11,2

Diphenylmethan 119, Diphenylmethanol 121 und Benzophenon 120 wurden jeweils in nur sehr geringen Mengen (zusammen ca. 2%) nachgewiesen. Da deren relative Ausbeuten auch nicht reproduzierbar waren, werden sie in der Tabelle nicht aufgeführt. Eine mit Benzophenon sensibilisierte Photolyse in reinem Oxetan zeigte die gleiche Produktverteilung wie die nicht sensibilisierte.

AGC-Bedingungen: Säule: OV 17 Länge: 10 m Temp.: 180°C

Retentionszeiten in Minuten.

<u>114</u>	<u>115</u>	<u>116</u>	<u>117</u>	<u>118</u>
4,0	6,7	12,1	15,9	17,28
Diphenylmethan	<u>119</u> : 2,3 Min.			
Benzophenon	<u>120</u> : 6,1 Min.			
Diphenylmethanol	<u>121</u> : 6,3 Min.			

5.3.6.2 Säurekatalysierte Zersetzung des Diphenyldiazomethans 113 in Oxetan/Methanol

Ca. 10 mg p-Toluolsulfonsäure wurden in 2 ml des Lösungsmittelgemisches gelöst und mit ca. 15 mg Diphenyldiazomethan versetzt. Die Lösungen waren nach ungefähr einer Minute entfärbt. Man gab eine Spatelspitze K_2CO_3 zu und untersuchte die Lösungen mittels AGC.

In der folgenden Tabelle sind die absoluten und relativen Ausbeuten (in %) aufgeführt.

<u>n(Ox.) / n(MeOH)</u>	<u>abs.Ausb.</u>	<u>114</u>	<u>118</u>
6,12	25,6	57,9	42,1
3,1	36,1	58,4	41,6
0,62	72,6	65,4	34,6

5.3.6.3 Belichtung des Diphenyldiazomethans 113 in Oxetan

475 mg Diazoverbindung wurden portionsweise in Oxetan photolytisiert. Der Versuch sollte einerseits dazu dienen, um das Einschleppungs- und Stevens-Umlagerungsprodukt für die Spektren und Elementaranalysen abzutrennen und andererseits mittels der HPLC-Trennung zeigen, ob noch andere Produkte entstehen, die im AGC nicht erfaßt werden können. 1,1,2,2-Tetraphenylethylen

135 und 1,1,2,2-Tetraphenylethan 123 wurden unabhängig hergestellt, während Benzophenonazin 122 als Vergleich zur Verfügung stand. Mit diesen Substanzen konnten die Retentionszeiten für die HPLC eingestellt werden.

In der folgenden Tabelle sind die ausgewogenen Mengen in mg, die abs. und die relativen Ausbeuten (in %) angegeben.

Substanz	Ausb. (mg)	abs.Ausb.	rel.Ausb.
<u>122</u>	42,3	9,8	19
<u>123</u>	59,3	14,8	28,7
<u>115</u>	32,3	5,9	11,5
<u>117</u>	28,5	5,2	10,0
<u>116</u>	48,5	9,0	17,4
<u>120</u>	18,5	4,2	8,2
<u>121</u>	12	2,7	5,2

Gesamtausbeute: 51,7%

HPLC-Bedingungen:

Substanz	Lösungsmittel (Hexan/Ether)	t _r (Min.)
<u>117</u>	5/1	20
<u>121</u>	5/1	34
<u>120</u>	5/1	41
<u>122</u>	15/1	20,5
<u>115</u>	100/1	24,5
<u>123</u>	100/1	29,0
<u>116</u>	100/1	40,0
<u>135</u>	400/1	19,0

Spektroskopische Daten von 116 und 117

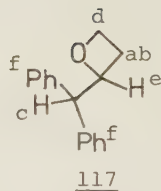
2-(Diphenylmethyl)-oxetan 117

IR (CDCl₃):

3080, 3060, 2980, 2900, 1600, 1500, 1460, 1270, 1240, 1120, 1040, 970 cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
2,42	1	m	-	a
2,62	1	m	-	b
4,26	1	d	ce 8,6	c
4,38	1	dt	9/5,4	d
4,62	1	dt	8/5	d
5,45	1	q	ce; cab 8,6	e
7,25	10	m	-	f



Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$ $M = 224,3 \text{ g/mol}$
 ber.: 85,68% C 7,19% H
 gef.: 85,79% C 7,13% H

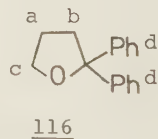
2,2-Diphenyltetrahydrofuran 116 (Smp.: 68°C) ¹³⁹⁾

IR (CDCl_3):

3090, 3060, 3025, 2985, 2890, 1600, 1490, 1450, 1120, 1100, 1260, 1220, 1180, 1050, 1030, 800 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
1,98	2	quin	ab; ac 7,2	a
2,6	2	t	ab 7,2	b
4,08	2	t	ac 7,2	c
7,35	10	m	-	d



5.3.6.4 Darstellung der Vergleichssubstanzen

a) Darstellung von Diphenylmethylobutylether als Standard ¹⁵⁰⁾

Es wurden 2,2 g (0,1 mol) Na in getrocknetem Butanol (36 g) gelöst und 15 g (0,074 mol) Diphenylchlormethan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht auf 120°C erhitzt. Anschließend goß man die Lösung auf 150 ml Eiswasser,

extrahierte dreimal mit 50 ml Ether, trocknete über MgSO_4 , engte im Vakuum ein und destillierte.

Ausbeute: 12,3 g (69,2%)

Sdp. : $110^\circ\text{C}/0.006$ Torr

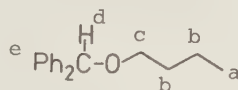
Eine Fraktion, deren Reinheit laut AGC größer als 99,9% war, wurde als Standard verwendet. (Retentionszeit unter den oben angegebenen Bed. 9,2 Min.)

IR (Film):

3100, 3080, 3040, 2980, 2940, 2880, 1605, 1500, 1460, 1410, 1390, 1350, 1310, 1270, 1190, 1160, 1100, 1080, 1040, 1010, 1000, 980, 940, 930, 880, 850, 770, 750, 700 cm^{-1} .

^1H -NMR (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
0,8	3	t	ab 6	a
1,5	4	m	-	b
3,45	2	t	bc 6	c
5,3	1	s	-	d
7,3	10	m	-	e



b) Trimethylenglykol-diphenylmethyl-methylether 118

Das 3-Methoxy-1-propanol wurde durch Umsetzung von 1,3-Propandiol mit Natrium und Methyljodid hergestellt.

Durchführung analog der Vorschrift 5.3.6.4 a):

Ansatz: 1,8 g (8,9 mmol) Diphenylchlormethan

0,23 g (10 mmol) Natrium

4 g (44 mmol) 3-Methoxy-1-propanol

Ausbeute: 1,4 g (62%)

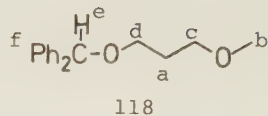
HPLC-Bedingungen: Hexan/Ether: 10/1 $t_R = 30$ Min.

IR (Film):

3100, 3080, 3060, 2960, 2900, 1600, 1500, 1450, 1400, 1350, 1310, 1270, 1200, 1100, 1040, 970 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
1,9	2	quin	ac;ad 6,4	a
3,3	3	s	-	b
3,49	2	t	ac 6,4	c
3,55	2	t	ad 6,4	d
5,33	1	s	-	e
7,25	10	m	-	f



Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$ $M = 256,34 \text{ g/mol}$
 ber.: 79,65% C 7,86% H
 gef.: 79,75% C 7,89% H

c) Diphenylmethylallylether 115 151)

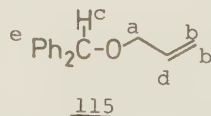
500 mg Diphenyldiazomethan wurden in 10 ml Allylalkohol gelöst und mit ca. 50 mg p-Toluolsulfonsäure zersetzt. Nach der Entfärbung gab man 300 mg K_2CO_3 hinzu, verdünnte mit 50 ml Ether und wusch zweimal mit 10 ml Wasser. Die über MgSO_4 getrocknete Phase wurde im Vakuum am Rotationsverdampfer eingengt und anschließend unter den oben angegebenen Bedingungen HPLC getrennt.

IR (Film):

3100, 3080, 3040, 2940, 2880, 1660, 1600, 1500, 1460, 1430, 1420, 1390, 1200, 1160, 1100, 1070, 1040, 1010, 1000, 930, 770, 750, 700 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
4,0	2	dt	ad;ab 5/1,4	a
5,1-5,4	2	m	-	b
5,4	1	s	-	c
5,8-6,2	1	m	-	d
7,3	10	m	-	e



d) 1,1,2,2-Tetraphenylethylen 135 137)

Ein Gemisch aus 10 g Diphenylmethan und 16,4 g Dichlordiphenylmethan wurde in einem Metallbad 10 Stunden auf 260°C erhitzt. Die HCl Entwicklung wurde mit pH-Papier kontrolliert. Nach dem Abkühlen wurden die Kristalle gut mit Ether gewaschen.

Smp. : 220°C

IR (KBr):

3080, 3060, 3040, 1600, 1580, 1500, 1450, 1400, 1190, 1170, 1080, 1035, 1010, 980, 930, 920, 910, 790, 770, 750, 700 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz): Signal bei 7,1 ppm (m)

e) 1,1,2,2-Tetraphenylethan 123 138)

1,7 g Tetraphenylethylen wurden im 50 ml Amylalkohol gelöst. Unter Rückfluß (140°C) wurden 1,8 g Natrium in kleinen Stückchen dazugegeben. Nachdem sich das Natrium vollständig aufgelöst hatte, ließ man abkühlen. Bereits aus der noch warmen Lösung fielen die Kristalle des Tetraphenylethans aus. Aus dieser warmen Lösung saugte man die Kristalle mit einer Glassinternutsche ab. Das so erhaltene Produkt war rein, so daß ein Umkristallisieren nicht erforderlich war.

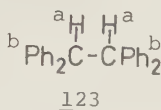
Smp. : 209°C

IR (KBr):

3100, 3080, 3040, 2900, 1600, 1400, 1450, 1080, 750, 700 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
4,82	2	s	a
7,15	20	m	b



5.3.6.5 Darstellung des Diphenyldibrommethans 132 ⁸⁴⁾

20 g (0,12 mol) Diphenylmethan wurden in 80 ml trockenem CCl_4 gelöst und innerhalb von 1,5 Stunden mit 19,2 g (0,12 mol) Brom versetzt. Das eintropfende Brom reagierte sofort ab. Eine Probe zeigte im AGC, daß sich das Diphenyldibrommethan fast vollständig gebildet hat. Anschließend wurden innerhalb 8 Stunden weitere 19,2 g (0,12 mol) Brom zugegeben. Zur Isolierung des Produktes wurde die Lösung gut mit Stickstoff gespült und destilliert.

Ausbeute: 29,5 g (75%)

Sdp. : 140°C/0,5 Torr

IR (Film):

3100, 3080, 3040, 1950, 1890, 1800, 1750, 1670, 1600, 1500, 1450, 1320, 1290, 840, 760, 700 cm^{-1} .

5.3.6.6 Umsetzung des Diphenyldibrommethans 132 mit MeLi in Oxetan ⁸⁴⁾

0,32 g (1 mmol) Dibromid wurden bei -20°C in 2 ml Oxetan gelöst und tropfenweise mit 1,3 mmol MeLi (gelöst in Ether) versetzt. Man ließ noch 30 Minuten rühren, gab 2 ml Wasser hinzu und extrahierte mit 10 ml Ether. Die über MgSO_4 getrocknete Phase engte man ein. Es fielen Kristalle aus, deren Schmelzpunkt und IR-Spektrum mit denen des Tetraphenylethylens übereinstimmten.

Durch AGC ließ sich unter den oben genannten Bedingungen weder das Stevens-Umlagerungsprodukt 116 noch das Einschleppungsprodukt 117 nachweisen. Als einziges Produkt wurde Tetraphenylethylen 135 isoliert.

Ausbeute: 120 mg (72%)

Ein Versuch unter Zusatz von 12-Krone-4-ether führte zu gleichen Ergebnissen.

5.3.6.7 Umsetzung des Diphenyldibrommethans 132 mit MeLi in Vinylethylether

1,63 g (5 mmol) Dibromid wurden in 10 ml Ether und 2,5 ml (26 mmol) Vinylethylether bei -20°C tropfenweise mit 6 mmol MeLi (gelöst in Ether) versetzt und noch eine halbe Stunde gerührt. Man gab nun 10 ml Wasser hinzu, extrahierte mit 20 ml Ether und trocknete die organische Phase über MgSO₄. Das beim Einengen ausgefallene Tetraphenylethylen wurde abgefrittet und das Filtrat nach der AGC-Untersuchung durch HPLC getrennt.

AGC-Bedingungen von 136:

Säule: OV 17 Länge: 10 m Temp.: 180°C t_r = 7 Min.

HPLC-Bedingungen: Hexan/Ether: 30/1 t_r = 17 Min.

Ausbeute: 120 mg (9,9%) 136

570 mg (68,9%) Tetraphenylethylen 135

Gesamtausbeute: 78,8%

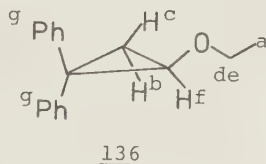
Spektroskopische Daten von 1,1-Diphenyl-2-ethoxycyclopropan 136 ⁸⁴⁾

IR (CDCl₃):

3100, 3080, 3040, 3000, 2950, 2920, 2880, 1600, 1500, 1450, 1360, 1300, 1225, 1200, 1160, 1120, 1080, 1060, 1040, 1000 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
1,1	3	t	ad 7,1	a
1,45	1	dd	bf;bc 7,0/6,6	b ^g
1,85	1	dd	bc;cf 6,6/4	c
3,55	1	q	ad 7,1	d ^g
3,58	1	q	ad 7,1	e
3,83	1	dd	bf;cf 7,0/4	f
7,25	10	s	-	g



5.3.6.8 Darstellung von Phenyldibrommethan 133 85)

18,4 g (0,2 mol) Toluol wurden in 100 ml trockenem CCl_4 gelöst. Die Lösung erhitze man bis zum Sieden und tropfte 32,8 g (0,4 mol) Brom langsam zu, während mit einer 1000 Watt Halogenlampe bestrahlt wurde. Das Brom wurde so zugegeben, daß die Lösung immer nur leicht durch das Brom gefärbt war. Die Bromaddition war nach 1,5 Stunden abgeschlossen. Anschließend spülte man die Lösung gut mit Stickstoff und destillierte.

Ausbeute: 34,5 g (69%)

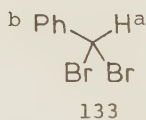
Sdp. : 123°C/18 Torr

IR (Film):

3080, 3040, 1600, 1500, 1460, 1400, 1345, 1330, 1300, 1235, 1185, 1155, 1110, 1080, 1040, 1010, 925, 830, 775 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
6,6	1	s	a
7,3	5	m	b



5.3.6.9 Umsetzung des Phenyldibrommethans 133 mit MeLi in Oxetan 26) 86)

Um die AGC-Bedingungen der möglicherweise entstehenden Produkte 129, 130 und 131 bestimmen zu können, wurde Phenyldiazomethan in Oxetan belichtet. Die relativen Ausbeuten der dabei entstehenden Produkte wurden mit den Ergebnissen von Friedrich verglichen und die Produkte zugeordnet. Zur zusätzlichen Sicherheit wurde Phenyldiazomethan in Allylalkohol sauer zersetzt, wobei der Benzylallylether 130 als einziges Produkt entstand.

AGC-Bedingungen:

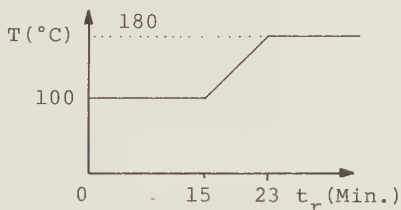
Säule: OV 17 Länge: 10 m Temp.: 100°C

In der folgenden Tabelle sind die Retentionszeiten in Min. und die relativen Ausbeuten (in %), die mit denen von Friedrich gut übereinstimmen, angegeben.

	<u>130</u>	<u>131</u>	<u>129</u>
t_r (Min.)	3,8	8,1	8,6
rel.Ausb.	16,2	75,9	7,9

0,5 g (2 mmol) Dibromid wurden in 2 ml (30 mmol) Oxetan gelöst, auf -10°C abgekühlt und unter Stickstoff mit 2,4 mmol MeLi versetzt. Als Standard wurden 85 mg Diphenylmethan zugegeben und wie unter 5.3.6.6 beschrieben aufgearbeitet. Die AGC-Untersuchungen wurden mittels Sichromat mit einem Temperaturprogramm durchgeführt.

Säule: OV 17 Länge : 10 m
 Starttemperatur: 100°C
 Dauer: 15 Min.
 Aufheizrate: $10^{\circ}\text{C}/\text{Min.}$
 Aufheizdauer: 8 Min.
 Endtemperatur: 180°C



Die folgenden Tabelle gibt die Retentionszeiten und die relativen Ausbeuten (in %) der entstehenden Produkte wieder.

Substanz	t_r (Min.)	rel.Ausbeute
1-Brom-1-Phenyl-ethan <u>134</u>	4,1	23,9
cis-Stilben <u>137</u>	12,3	40
trans-Stilben <u>138</u>	15,6	36,1

Gesamtausbeute: 27,4 %

Cis- und trans-Stilben standen als Vergleich zur Verfügung. Es konnten keine Oxetan-Folgeprodukte unter den oben genannten AGC-Bedingungen gefunden werden.

5.3.6.10 Umsetzung des Phenyldibrommethans 133 mit MeLi
in Vinylethylether 84)

1,25 g (5 mmol) Dibromid wurden in 10 ml Ether und 2,5 ml (26 mmol) Vinylethylether gelöst und bei -10°C mit 6 mmol MeLi versetzt. Die Aufarbeitung wurde wie in 5.3.6.6 beschrieben durchgeführt. Die AGC-Untersuchung erfolgte mittels Sichromat mit dem oben beschriebenen T-Programm.

Substanz	t _r (Min.)	rel.Ausb.
<u>134</u>	4,1	Spur
<u>139</u>	6,3	8,9
<u>140</u>	6,6	5,3
<u>137</u>	12,3	27,3
<u>138</u>	15,6	58,5

abs.Ausbeute: 43%

Die beiden isomeren Cyclopropane wurden HPLC getrennt.

HPLC-Bedingungen: Hexan/Ether: 100/1	t _r (Min.)
<u>139</u>	38,5
<u>140</u>	40,5

Spektroskopische Daten von 139 und 140 ⁸⁷⁾

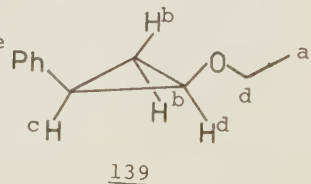
Cis-1-phenyl-2-ethoxycyclopropan 139

IR (CDCl₃):

3080, 3060, 3020, 2985, 2940, 2920, 2880, 1610, 1500, 1380, 1340, 1270, 1210, 1120, 1100, 1080, 1050, 1040 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
0,96	3	t	ad 7	a
1,0-1,32	2	m	-	b e
1,95	1	ddd	8,6/8,2/6,3	c
2,95-3,6	3	m	-	d
7,22	5	s	-	e



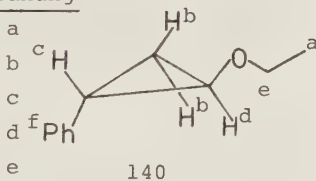
Trans-1-phenyl-2-ethoxycyclopropan 140

IR (CDCl₃):

3070, 3020, 2990, 2940, 2920, 2890, 1605, 1500, 1380, 1340, 1330, 1300, 1270, 1220, 1175, 1120, 1100, 1080, 1050, 1040 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
1,2	3	t	ae 7	a
0,88-1,45	2	m	-	b
2,1	1	ddd	10/3,8/1,1	c
3,35	1	m	-	d
3,6	2	q	ae 7	e
7,15	5	m	-	f



5.3.6.11 Darstellung von 1-Brom-1-phenylethan 134

2 g 1-Phenylethylalkohol wurden mit 3,2 g Phosphortribromid versetzt und eine halbe Stunde mit dem Ölbad auf 80°C erhitzt. Anschließend goß man die Lösung auf 20 ml Wasser, verdünnte mit 20 ml Ether und wusch die organische Phase zweimal mit 10 ml K₂CO₃-Lösung. Die über MgSO₄ getrocknete Lösung wurde im Vakuum eingeeengt und nicht weiter gereinigt.

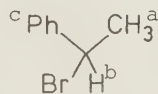
Ausbeute: quantitativ

IR (Film):

3080, 3040, 3000, 2990, 2940, 2880, 1610, 1590, 1500, 1460, 1440, 1380, 1350, 1330, 1310, 1290, 1220, 1185, 1120, 1090, 1050, 1010, 970, 920, 850, 770, 650, cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
2,2	3	d	ab 7	a
5,15	1	q	ab 7	b
7,3	5	m	-	c



5.3.7 Fluorenyliden

5.3.7.1 9-Diazofluoren 143

a) 9-Fluorenonhydrazon ⁸⁹⁾

30 g (0,16 mol) Keton und 8,3 g (0,16 mol) Hydrazin-Hydrat wurden in 250 ml Methanol 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die Kristalle abgesaugt.

Ausbeute: 26 g (84,6%)

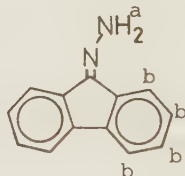
Smp. : 149°C

IR (KBr):

3400, 3300, 3020, 1600, 1440, 1340, 1280, 1180, 1060, 1040 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
6,4	2	s	a
7,2-7,8	8	m	b



b) 9-Diazofluoren 143 ⁹⁰⁾

4 g Hydrazon, 7 g HgO und 2 g trockenes Na_2SO_4 wurden im Mörser fein verrieben, in einem 250 ml Rundkolben gegeben und mit 50 ml abs. Ether überschichtet. Dazu gab man 0,5 ml einer konz. KOH/EtOH -Lösung. Die Reaktion startete sofort. Die ersten 5 Minuten wurde vorsichtig mit der Hand geschüttelt, die folgende halbe Stunde mit einer Schüttelapparatur. Nach beendeter Reaktion wurde abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Es blieb rotes Diazofluoren zurück, welches dann mit soviel Ether versetzt wurde, daß sich die Kristalle gerade wieder auflösten. Diese Lösung wurde bei -20°C im Eisschrank über Nacht stehen gelassen. Es fielen hellrote Kristalle des 9-Diazofluorens 143 aus.

IR (KBr):

3060, 2080, 1450, 1380, 1340, 1320, 1230, 1100 cm^{-1} .

5.3.7.2 Belichtung des 9-Diazofluorens 143 in
Oxetan/Methanol

Es wurden nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.3 ca. 15 mg Diazofluoren in 2 ml des Lösungsmittels belichtet und zur Ausbeutebestimmung vor den AGC-Untersuchungen mit Diphenylmethylbutylether als Standard versetzt. Als Belichtungskammer diente ein Duranringgefäß. Die Photolysezeiten bis zur Entfärbung betrugen 15 Minuten.

In der folgenden Tabelle sind die absoluten und relativen Ausbeuten (in %) der Photolysen bei verschiedenen Lösungsmittelgemischen aufgeführt.

$n(\text{Ox.})/n(\text{MeOH})$	abs.Ausb.	<u>145</u>	<u>146</u>	<u>147</u>	<u>148</u>	<u>149</u>
Ox.pur	50,0	-	5,1	21,0	73,9	-
3,1	58,2	30,0	3,3	9,8	50,2	6,7
1,86	61,8	42,2	2,1	7,9	39,9	7,9
1,24	64,6	53,9	1,8	6,3	29,1	8,9
0,62	69,7	66,3	1,1	3,8	18,6	10,2

AGC-Bedingungen: Säule: OV 17 Länge: 10 m Temp.: 180°C

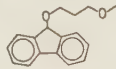
Retentionszeiten in Minuten:

	<u>145</u>	<u>146</u>	<u>147</u>	<u>148</u>	<u>149</u>
	5,4	9,0	18,6	21,2	24,7
9-Fluorenon <u>142</u>	: 7,7 Min.				
Fluoren <u>144</u>	: 3,5 Min.				

5.3.7.3 Säurekatalysierte Umsetzung des Diazofluorens 143 in Oxetan/Methanol

Man löste ca. 15 mg p-Toluolsulfonsäure in 2 ml des Lösungsmittelgemisches und gab ca. 15 mg Diazofluoren hinzu. Nach der Entfärbung neutralisierte man mit einer Spatelspitze K_2CO_4 und untersuchte nach der Zugabe von Diphenylmethylbutylether als Standard im AGC.

Die folgende Tabelle beschreibt die absoluten und relativen Ausbeuten (in %) bei verschiedenen Lösungsmittelgemischen.

n(Ox.) / n(MeOH)	abs.Ausb.		
		<u>145</u>	<u>149</u>
0,62	78	75,5	24,5
1,24	68,2	67,4	32,6
1,86	53,8	62,3	37,7

5.3.7.4 Belichtung des 9-Diazofluorens 143 in Oxetan

Es wurden insgesamt 550 mg Diazoverbindung (jeweils 150 mg in 10 ml Oxetan) belichtet. Dieser Versuch sollte dazu dienen, das Stevens-Umlagerungsprodukt und das Oxetan-Einschiebungsprodukt für die Spektren und Elementaranalyse abzutrennen. Außerdem sollte gezeigt werden, ob Produkte entstehen, die mittels AGC nicht nachgewiesen werden können.

In der folgenden Tabelle sind die ausgewogenen Mengen in mg, die abs.- und die rel. Ausbeute (in %) angegeben.

Substanz		Ausb. (mg)	abs.Ausb.	rel.Ausb.
9-Fluorenolazin	<u>150</u>	2,4	0,47	1
9,9'-Difluorenyl	<u>151</u>	12,3	2,1	5,4
<u>146</u>		13,5	2,2	4,5
<u>147</u>		58,4	9,2	19,3
<u>148</u>		210	33	69,8

Gesamtausbeute: 47%

HPLC-Bedingungen:

Substanz	Lösungsmittel (Hexan/Ether)	t _r (Min.)
<u>148</u>	3/1	18,5
<u>147</u>	3/1	21,5
9-Fluorenonazin <u>150</u>	10/1	18,5
9-Fluorenon <u>142</u>	10/1	22,0
9,9-Difluorenyl <u>151</u>	30/1	16,0
<u>146</u>	30/1	20,0

Spektroskopische Daten von 147, 148 und 151

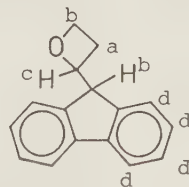
2-(9-Fluorenyl)-oxetan 147

IR (CDCl₃):

3080, 3020, 2980, 2900, 1450, 1370, 1310, 1280, 1240, 1130, 1100, 980 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
2,2	2	m	-	a
4,47	3	m	-	b
5,22	1	q	ac;ab 7	c
7,2-7,8	8	m	-	d



147

Elementaranalyse: C₁₆H₁₄O M = 222,29 g/mol
ber.: 86,45% C 6,35% H
gef.: 86,26% C 6,29% H

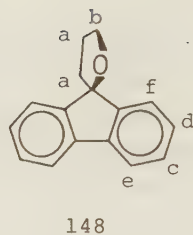
Spiro-(tetrahydrofuran-2,9-fluoren) 148 140)

IR (KBr):

3060, 3040, 2980, 2940, 2880, 1600, 1470, 1450, 1300, 1260, 1220, 1180, 1150, 1050, 960, 940, 770, 740 cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
2,35	4	m	m	a
4,25	2	t	ab 6,5	b
7,22	2	td	7,5/1,2	c
7,28	2	td	7,5/1,2	d
7,4	2	d	7,5	e
7,55	2	d	7,5	f



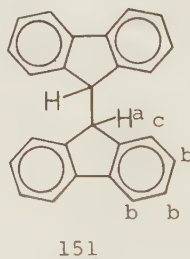
9,9'-Difluorenyl 151 ⁹¹⁾

IR (KBr):

3080, 3040, 3020, 2980, 1620, 1580, 1460, 1270, 1160, 1100, 1030 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
4,75	2	s	a
7,05	12	m	b
7,6	4	m	c



5.3.7.5 Darstellung der Vergleichssubstanzen

a) 9-Fluorenonazin 150 ¹⁴¹⁾

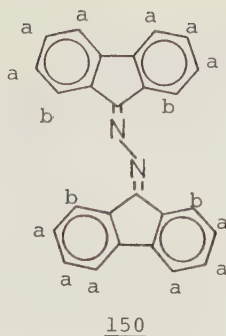
Fluorenonhydrazon wurde 6 Stunden mit einem Metallbad bei 30 Torr auf 200°C erhitzt. Der Rückstand wurde mit Methanol gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert.

IR (KBr):

3100, 3060, 1630, 1610, 1475, 1460, 1440, 1380, 1320, 1170, 1160, 1110, 1040, 1020, 980, 950, 885, 800, 785, 740, 650 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
7,2-7,8	6	m	a
8,0-8,25	2	m	b



b) 9-Fluorenylmethylether 145 ⁹¹⁾

Es wurden 700 mg der Diazoverbindung 143 in 5 ml Methanol gelöst und mit ca. 50 mg p-Toluolsulfonsäure versetzt. Nach der Entfärbung gab man ca. 300 mg K_2CO_3 zu, filtrierte und engte ein. Das Konzentrat wurde mittels HPLC getrennt.

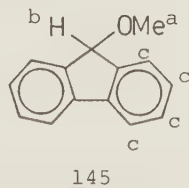
HPLC-Bedingungen: Hexan/Ether: 10/1,7 $t_R = 21,5$ Min.

IR (CDCl_3):

3080, 3060, 3040, 3000, 2940, 2915, 2840, 1620, 1450, 1340, 1310, 1200, 1160, 1080 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
3,07	3	s	a
5,6	1	s	b
7,2-7,8	8	m	c



c) 9-Fluorenylallylether 146 ¹⁵²⁾

Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift 5.3.7.5 b) in Allylalkohol als Lösungsmittel.

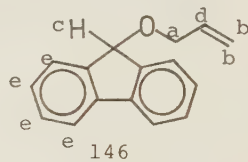
HPLC-Bedingungen: Hexan/Ether: 10/1,7 $t_R = 16$ Min.

IR (CDCl₃):

3080, 3060, 3040, 2940, 2880, 1700, 1600, 1450, 1440, 1370, 1330, 1310, 1270, 1200, 1160, 1110, 1070, 1000 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
3,72	2	dt	ad;ab 5/1,4	a
5,2	2	m	-	b
5,67	1	s	-	c
5,9	1	m	-	d
7,2-7,7	8	m	-	e



d) Trimethylenglykol-(9-fluorenyl)-methylether 149

Die Darstellung erfolgte analog der Vorschrift 5.3.7.5 b) in 3-Methoxy-1-propanol als Lösungsmittel.

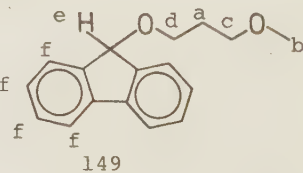
HPLC-Bedingungen: Hexan/Ether: 10/1,7 t_R = 18,5 Min.

IR (CDCl₃):

3080, 3040, 2980, 2940, 2880, 1620, 1450, 1330, 1320, 1270, 1200, 1100 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
1,8	2	quin	ac;ad 6,4	a
3,28	3	s	-	b
3,32	2	t	ac 6,4	c
3,43	2	t	ad 6,4	d
5,6	1	s	-	e
7,2-7,8	8	m	-	f



Elementaranalyse: C₁₇H₁₈O₂ M = 254,33 g/mol
ber.: 80,28% C 7,13% H
gef.: 80,29% C 7,23% H

5.3.8 Dicarbomethoxycarben

5.3.8.1 Darstellung von Diazomalonsäure- dimethylester 160 ⁹³⁾

6,6 g Malonsäuredimethylester in 85 ml Acetonitril wurden mit 5,1 g Triethylamin und 9,85 g Tosylazid umgesetzt und nach 26 Stunden aufgearbeitet. Man destillierte die leichtflüchtigen Bestandteile im Vakuum bei 30°C ab, gab 200 ml Ether hinzu und rührte gut. Die Etherphase wurde mit 3 g KOH in 70 ml Wasser und anschließend mit 1,5 g KOH in 35 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen.

Ausbeute: 4,3 g (54,7%)

Umkristallisieren: Man löste die Diazoverbindung in wenig Ether, kühlte auf -40°C ab und saugte die ausgefallenen Kristalle mit einer Glassinternutsche ab.

IR (Film):

3020, 2980, 2150, 1720, 1450, 1350, 1280, 1200, 1100, 1010, 980, 940, 830, 770 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): Singulett bei 3,6 ppm

5.3.8.2 Belichtung des Diazomalonsäuredimethylesters 160 in Oxetan/Methanol

Es wurden ca. 25 mg Diazomalonat in 2 ml des Lösungsmittelgemisches in einem Quarzringgefäß nach der Vorschrift 5.2.3 eine Stunde belichtet. Bei der Photolyse in reinem Oxetan traten leichte Schwankungen bei der Produktverteilung auf, so daß aus fünf verschiedenen Belichtungen in reinem Oxetan gemittelt werden mußte. Zur Bestimmung der absoluten Ausbeute wurde als Standard Ethylmalonsäuredimethylester zugegeben.

In der folgenden Tabelle sind die absoluten und relativen Ausbeuten (in %) der Belichtungen bei verschiedenen Lösungsmittelgemischen angegeben.

$\text{MeOCH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ $\text{H}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$  MeO OMe  MeO OMe $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$							
n (Ox.) / n (MeOH)	abs. Ausb.	<u>161</u>	<u>162</u>	<u>163</u>	<u>164</u>	<u>165</u>	<u>166</u>
Ox.pur	25,0	10,7	—	9,4	63,4	16,5	—
12,4	31,7	10,7	42,0	1,5	26,3	11,5	8,0
6,2	—	11,5	46,1	1,4	15,4	9,7	15,9
1,24	36,8	6,5	48,9	—	2,7	10,7	31,5
0,62	44,2	8,7	55,7	—	1,0	6,4	28,2
0,31	47,6	9,9	68,7	—	0,5	3,1	17,8

AGC-Bedingungen:

Säule: OV 101 Länge: 10 m

Temperaturprogramm:

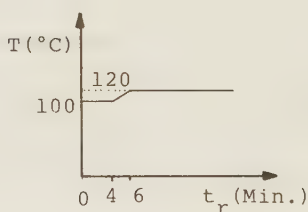
Starttemperatur: 100°C

Dauer: 4 Min.:

Aufheizrate: 10°C/Min.

Aufheizdauer: 2 Min.

Endtemperatur: 120°C



Retentionszeiten in Minuten:

161	162	163	164	165	166
1,3	3,0	6,5	9,1	9,6	16,4

5.3.8.3 Darstellung der Vergleichssubstanzen zu 5.3.8.2

a) Allyloxymalonsäuredimethylester 163 ¹⁰⁾

400 mg des Diazomalonats wurden in 15 ml Allylalkohol 3 Stunden belichtet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mittels HPLC getrennt.

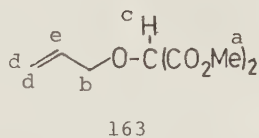
HPLC-Bedingungen: Hexan/Ether: 2/1 t_r = 16 Min.

IR (CDCl₃):

2980, 2925, 2880, 1740, 1450, 1300, 1250, 1220, 1170, 1120, 1030, 900 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
3,8	6	s	-	a
4,2	2	dt	bd;be 5,6/1,5	b
4,5	1	s	-	c
5,2-5,5	2	m	-	d
5,7-6,2	1	m	-	e



b) Methoxymalonsäuredimethylester 162 94)

400 mg Diazomalonat wurden in 15 ml Methanol 3 Stunden belichtet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand durch HPLC getrennt.

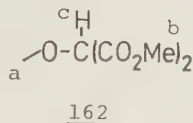
HPLC-Bedingungen: Hexan/Ether: 1/1 t_r = 20 Min.

IR (CDCl₃):

3020, 2980, 2940, 2850, 1750, 1450, 1300, 1270, 1250, 1220, 1175, 1140, 1030 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
3,5	3	s	a
3,8	6	s	b
4,4	1	s	c



c) Trimethylen glykol-(dicarbomethoxymethyl)-methylether 166

400 mg Diazomalonat wurden in 10 ml 3-Methoxy-1-propanol 3 Stunden belichtet, das Lösungsmittel abdestilliert und der

Rückstand durch HPLC getrennt.

HPLC-Bedingungen: Hexan/Ether: 1/1 $t_R = 20$ Min.

PGC-Bedingungen: (Nachtrennung für Elementaranalyse)

Säule: SE 30 Länge: 0,5 m Temp.: 120°C $t_R = 10$ Min.

IR (CDCl₃):

2980, 2960, 1740, 1440, 1300, 1250, 1200, 1150, 1120,
1030 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
-----	----------	------	--------------	-----------

1,9	2	quin	ac;ad 6,6	a
-----	---	------	-----------	---

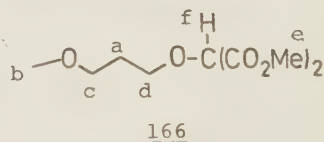
3,3	3	s	-	b
-----	---	---	---	---

3,48	2	t	ac 6,6	c
------	---	---	--------	---

3,68	2	t	ad 6,6	d
------	---	---	--------	---

3,8	6	s	-	e
-----	---	---	---	---

4,5	1	s	-	f
-----	---	---	---	---



Elementaranalyse: C₉H₁₆O₆ M = 220,22 g/mol

ber.: 49,09% C 7,32% H

gef.: 49,16% C 7,23% H

d) 2,2-Dicarbomethoxytetrahydrofuran 164

Es wurden 200 mg Diazomalonat in 10 ml Oxetan 2 Stunden belichtet, das Oxetan durch Kurzwegdestillation zurückgewonnen und der Rückstand mittels HPLC und PGC getrennt. Unter diesen Bedingungen gelang es nicht, das Produkt 165 zu isolieren.

HPLC-Bedingungen: Hexan/Ether: 1/2 $t_R = 17,5$ Min.

PGC-Bedingungen:

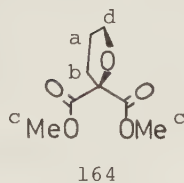
Säule: SE 30 Länge: 0,5 m Temp.: 95°C $t_R = 15$ Min.

IR (CDCl₃):

2980, 2880, 1740, 1440, 1280, 1260, 1220, 1180, 1000 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
2,0	2	aquin	ab;ad 6,7/0,6	a
2,45	2	at	ab 6,7/0,9	b
3,8	6	s	-	c
4,05	2	t	ad 6,7	d



Elementaranalyse: C₈H₁₂O₅ M = 188,18 g/mol

ber.: 51,06% C 6,43% H

gef.: 50,99% C 6,32% H

e) 2-(Dicarbomethoxymethyl)-oxetan 165

Die Isolierung von 165 bereitete Schwierigkeiten. Aus den Belichtungen in reinem Oxetan konnte das Produkt weder durch PGC noch durch HPLC abgetrennt werden. Ließ man bereits belichtete Lösungen in reinem Oxetan mehrere Stunden stehen, so zersetzte sich 165 vollständig, während das Produkt in Methanol/Oxetan-Gemischen lange Zeit stabil war.

Durchführung:

Insgesamt 1,1 g Diazomalonat wurden portionsweise in einem Oxetan/Methanol-Gemisch (2/1) 1,5 Stunden belichtet. Das Produkt wurde durch Reverse-phase-HPLC abgetrennt.

HPLC-Bedingungen: Reverse-phase: Acetonitril/Wasser: 1/3

Retentionszeiten in Minuten:

<u>162</u>	<u>165</u>	<u>166</u>
17,5	21,0	26,0

PGC-Bedingungen: (Nachtrennung)

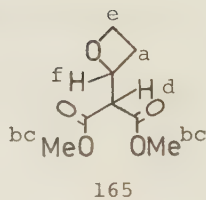
Säule: SE 30 Länge: 0,5 m Temp.: 95°C t_R = 12,5 Min.

IR (CDCl₃):

3020, 2980, 2920, 1750, 1450, 1270, 1220, 1180, 1050 cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
2,75	2	m	-	a
3,72	3	s	-	b
3,79	3	s	-	c
3,88	1	d	df 8,4	d
4,6	2	m	-	e
5,3	1	aq	df;af 8,4/1,4	f



Elementaranalyse: $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$ $M = 188,18 \text{ g/mol}$
 ber.: 51,06% C 6,43% H
 gef.: 50,92% C 6,25% H

5.3.9 1,3-Diphenylpropenyliden

5.3.9.1 1,3-Diphenylpropenontosylhydrazon 183

a) 1,3-Diphenylpropenon 182 97)

Ansatz: 21,8 g (0,55 mol) NaOH
 200 ml Wasser
 125 ml EtOH
 52 g (0,43 mol) Acetophenon
 46 g (0,43 mol) Benzaldehyd

Ausbeute: 78 g (86%)

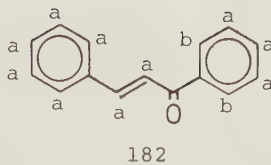
Smp. : 57°C

IR (CDCl_3):

3090, 3080, 3040, 3010, 2980, 1710, 1660, 1610, 1590, 1500,
 1450, 1420, 1370, 1340, 1310, 1290, 1220, 1180, 1090, 1040,
 1020, 1010, 985, 860, 790 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
7,1-7,9	10	m	a
8,0	2	m	b



b) 1,3-Diphenylpropenontosylhydrazon 183 98)

Das Tosylhydrazon wurde nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.1 hergestellt.

Ansatz: 8,32 g (44 mmol) Tosylhydrazid
 7,44 g (42 mmol) Keton
 40 ml MeOH

Ausbeute: 11,2 g (62,2%)

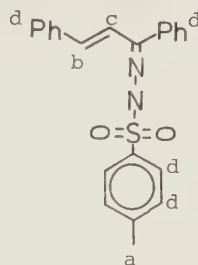
Smp. : 155,5°C Lit.: 156°C 98)

IR (KBr):

3300, 3080, 3060, 2980, 2940, 1630, 1600, 1560, 1500, 1450, 1400, 1380, 1360, 1330, 1320, 1270, 1210, 1190, 1170, 1120, 1070, 970, 920, 860, 820, 790, 770, 750, 720, 715, 700, 690 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
2,47	3	s	-	a
6,3	1	d	bc 16,7	b
7,15	1	d	bc 16,7	c
7,1	15	m	-	d



Das entsprechende Natriumsalz 184 wurde nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.2 problemlos bei 0°C in guter Ausbeute hergestellt. Mit Hilfe der HPLC konnte eindeutig gezeigt werden, daß als Nebenprodukt kein Pyrazol 194 entsteht. Die HPLC-Bedingungen werden in 5.3.9.2 angegeben.

5.3.9.2 Belichtung des Tosylhydrazons 183 und des Natrium- salzes 184 in Methanol und Oxetan/Methanol

Die Belichtung des Tosylhydrazons 183 wurde in einer 0,2 n NaOCH₃/CH₃OH-Lösung durchgeführt. Man belichtete 25 Min. durch eine 0,1-M-NaNO₂-Lösung (Schichtdicke 1 cm), um eine Isomerisierung des Methylethers zu verhindern. Die Photolyse des Natriumsalzes 184 wurde in reinem Methanol durchgeführt. Es wurden jeweils ca. 750 mg belichtet, mittels HPLC aufgetrennt und ausgewogen.

HPLC-Bedingungen: Hexan/Ether: 2/8 194 t_r= 20 Min.

Hexan/Ether: 20/1 195 t_r= 13,5 Min.

188 t_r= 18,5 Min.

In der folgenden Tabelle sind die absoluten und relativen Ausbeuten (in %) für die Belichtung des Tosylhydrazons 183 (Fall a) und des Natriumsalzes 184 (Fall b) in Methanol angegeben.



Bedingung	abs.Ausb.	<u>194</u>	<u>195</u>	<u>188</u>
a	60	48,0	27,3	24,7
b	31	50,0	23,2	26,8

Der Methylether 188 und das Pyrazol 194 konnten im AGC gesehen werden. Die folgende Tabelle beschreibt die relativen Ausbeuten (in %) bei verschiedenen Methylatkonzentrationen und Belichtungszeiten.

Methylatkonz.	Zeit	<u>188</u>	<u>194</u>
0,2 n	10 Min.	23	77
0,2 n	20 Min.	28	72
0,4 n	20 Min.	26	74

Bezogen auf den Methylether 188 konnte mittels AGC der cis-Methylether 189 mit ca. 5% und das 1,3-Diphenylpropen 193 mit ca. 2% nachgewiesen werden.

Belichtungen des Tosylhydrazons 183 in Oxetan/0,2 n NaOCH₃-CH₃OH-Gemischen führte zu den gleichen relativen Ausbeuten wie die Photolysen ohne Oxetan. Es konnte weder das Oxetan-Folgeprodukt 187 noch 186 nachgewiesen werden. Die Verbindungen wurden unabhängig synthetisiert und standen somit als Vergleich zur Verfügung.

Zur Klärung der Pyrazolbildung, wurden 300 mg Tosylhydrazon in einer 0,2 n NaOCH₃-CH₃OH-Lösung gegeben, 50 Minuten bei Raumtemperatur stehengelassen und analog den Photolysen aufgearbeitet. Mittels der HPLC konnte gezeigt werden, daß unter diesen Bedingungen kein Pyrazol entsteht.

Spektroskopische Daten der abgetrennten Verbindungen

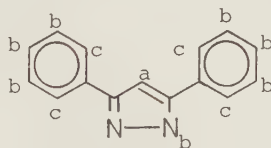
Pyrazol 194 ¹⁰¹⁾

IR (KBr):

3170-2510, 1600, 1580, 1570, 1450, 1450, 1400, 1310, 1300, 1250, 1210, 1170, 1050, 1020, 1000, 960, 860, 830, 740 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
6,84	1	s	a
7,2-7,55	7	m	b
7,6-7,85	4	m	c



194

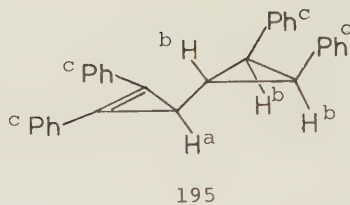
cis-2,3-Diphenyl-trans-1- [1,2-diphenylcyclopropen-(3)-yl] -cyclopropan 195 ¹⁰¹⁾

IR (CDCl₃):

3090, 3080, 3040, 2920, 1610, 1500, 1455, 1270, 1205, 1080, 1040, 1010, 690 cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
2,0	1	m	a
2,5	3	m	b
6,8-7,8	20	m	c



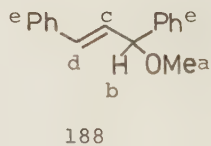
trans-1,3-Diphenyl-3-methoxypropen 188 ¹⁰¹⁾

IR (CDCl_3):

3100, 3080, 3040, 2980, 2940, 2920, 2880, 2840, 1610, 1500, 1460, 1270, 1270, 1200, 1100, 1020, 970, 870, 820 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

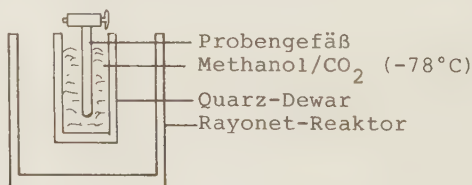
ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
3,4	3	s	-	a
4,8	1	d	bc 6,4	b
6,25	1	dd	cd;bc 16/6,4	c
6,65	1	d	cd 16	d
7,15-7,5	10	m	-	e



5.3.9.3 Belichtung des Tosylhydrazons 183 bei -78°C
in $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$

Die Photolyse wurde mittels Rayonet-Reaktor RPR 100 mit einem 350 nm Lampensatz (Black-Phosphor) durchgeführt.

Apparaturaufbau:



Es wurden 70 mg Tosylhydrazon in 3 ml $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ gelöst und bei -78°C belichtet. Die folgende Tabelle gibt die relativen Ausbeuten (in %) bei unterschiedlichen Belichtungszeiten an.

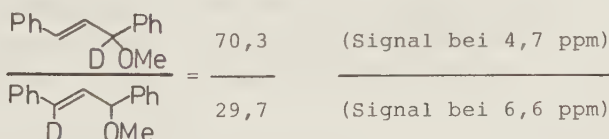
		
Zeit (Min.)	<u>188</u>	<u>194</u>
3	5	95
6	35	65
9	28	72
15	36	64

5.3.9.4 Belichtung des Tosylhydrazons 183 in CH₃OD

Die Belichtung wurde in einer 0,2 n NaOCH₃/CH₃OD-Lösung durchgeführt. Der Methylether wurde wie oben beschrieben mit einer Kieselgelsäule abgetrennt. Nach dieser Trennung enthielt die Lösung noch ca 7% cis-Methylether 189, der mittels Reverse-phase abgetrennt werden konnte.

HPLC-Bedingungen: MeOH/Wasser: 70/30	t_R (Min.)
Säule: RP-18	<u>189</u> 40
	<u>188</u> 42

D-Verteilung laut ²H-NMR-Spektrum



Die Belichtung des Natriumsalzes 184 in CH₃OD ergab die gleiche D-Verteilung.

5.3.9.5 Belichtung des Tosylhydrazons 183 in NaOCH₂CF₃/CF₃C₂OH und in NaOCH₂CF₃/CF₃CH₂OD

Es wurden 800 mg Tosylhydrazon 183 in 30 ml NaOCH₂CF₃/CF₃CH₂OH (130 mg NaH wurden in Trifluorethanol gelöst) gegeben und 25 Min. belichtet. Nach gewohnter Aufarbeitung wurde das Produktverhältnis Trifluorethylether 196 zu Pyrazol 194

mittels AGC bestimmt und anschließend durch HPLC getrennt. Das Verhältnis von 196 zu 194 war 25/75.

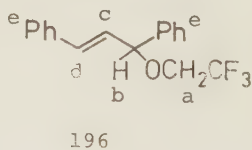
HPLC-Bedingungen: Hexan/Ether: 9/1 $t_R = 14$ Min.

IR (CDCl_3):

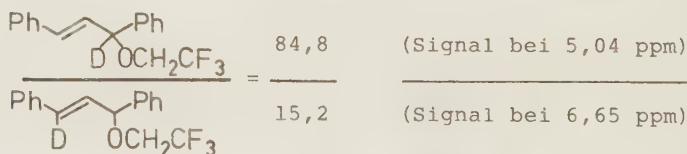
3080, 3040, 2980, 2940, 2840, 1600, 1500, 1450, 1270, 1100, 1020, 970, 820 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
3,9	2	q	8,4	a
5,1	1	d	bc 6	b
6,28	1	dd	cd;bc 16/6	c
6,7	1	d	cd 16	d
7,2	10	m	-	e



Aus der Photolyse des Tosylhydrazons 183 in dem entsprechenden deuterierten Lösungsmittel wurde folgende D-Verteilung bestimmt.



5.3.9.6 Darstellung von 1,3-Diphenyl-1-deutero-1-propen-3-ontosylhydrazon 197

a) Darstellung des deuterierten Benzylalkohols

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.4 durch Reduktion von Benzoesäuremethylester mit LiAlD_4 .

Ansatz: 14 g (0,102 mol) Ester

3,0 g (0,71 mol) LiAlD_4

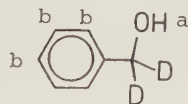
100 ml Ether

Ausbeute: 9,5 g (84%)

Die Reaktion wurde durch AGC mit der undeuterierten Verbindung als Vergleich kontrolliert.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
2,6	1	br.s	a
7,3	5	m	b



b) Deuterobenzaldehyd 99)

In 31,6 g (0,4 mol) Pyridin und 150 ml Eisessig wurden bei 15°C langsam 20 g (0,2 mol) CrO_3 gelöst und dann gab man weitere 250 ml Eisessig hinzu. Bei 10°C ließ man 7 g (65 mmol) Deuterobenzylalkohol (gelöst in 80 ml Ether) innerhalb von 10 Minuten zutropfen. Nach weiteren 15 Minuten goß man auf 1000 cm Wasser und extrahierte dreimal mit 300 ml Ether. Die Etherphase wurde mit 400 ml Wasser farblos gewaschen und anschließend mit gesättigter Na_2SO_4 -Lösung leicht basisch gemacht. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und eingeeengt.

Ausbeute: 5,7 g (79,6%)

Die Reaktion wurde durch AGC mit der entsprechenden undeuterierten Verbindung als Vergleich kontrolliert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wies kein Aldehydsignal auf.

c) 1,3-Diphenyl-1-deutero-1-propenon 191

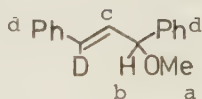
Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift 5.3.9.1 a) in reproduzierbarer Ausbeute.

In der undeuterierten Verbindung überlagern alle Protonensignale, so daß der Deuteriumgehalt des Deuteropropenons 191 nicht direkt abgeschätzt werden konnte. Dazu wurde ein Teil der deuterierten Verbindung mit NaBH_4 zum Alkohol reduziert, mit MeJ nach der Vorschrift 5.2.5 verethert und mittels HPLC getrennt. Die olefinischen Signale und deren

Kopplungsmuster sollten Aufschluß über den Deuteriumgehalt geben.

^1H -NMR (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
3,4	3	s	-	a
4,8	1	d	bc 6,4	b
6,25	1	ad	bc 6,4/1,9	c
7,3	10	m	-	d



Es war kein Signal bei 6,65 ppm zu sehen, so daß Deuterium mit mehr als 90% und an der richtigen Stelle eingebaut worden war (vgl. 188, 5.3.9.2).

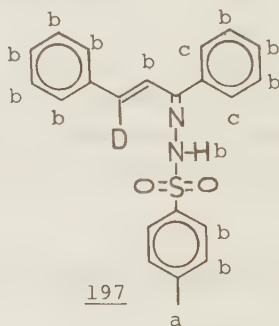
d) 1,3-Diphenyl-1-deutero-1-propenontosylhydrazon 197

Darstellung erfolgte analog 183 in etwa gleicher Ausbeute.

IR (KBr): analog 183 + Schwingung bei 2240 cm^{-1}

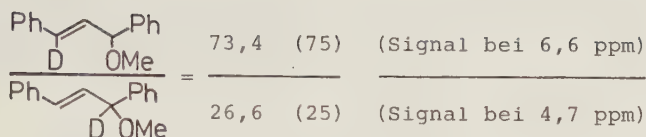
^1H -NMR (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
2,4	3	s	a
7,0-7,6	16	m	b
7,75-7,95	2	m	c



5.3.9.7 Belichtung des Tosylhydrazons 197 in $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$

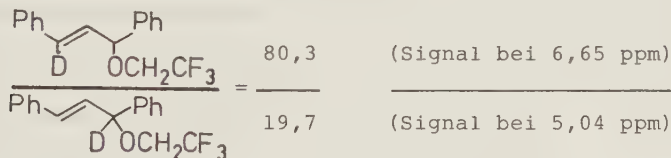
Die Photolyse wurde, wie bereits beschrieben, durchgeführt und der Methylether zur Bestimmung der D-Verteilung durch HPLC abgetrennt. Es ergab sich laut ^2H -NMR-Spektrum folgende D-Verteilung.



Der Versuch wurde zweimal durchgeführt.

5.3.9.8 Belichtung des Tosylhydrazons 197 in
NaOCH₂CF₃/CF₃CH₂OH

Die Photolyse wurde, wie bereits beschrieben, durchgeführt und der Trifluorethylether 196 zur Bestimmung der D-Verteilung durch HPLC abgetrennt. Es ergab sich laut ²H-NMR folgende D-Verteilung.



5.3.9.9 1,3-Diphenylpropenyl-p-nitrobenzoat 190

a) 1,3-Diphenyl-2-propen-1-ol 185 ¹⁰¹⁾

3,12 g (14,7 mmol) Chalkon wurden in 75 ml MeOH zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit 1,02 g NaBH₄ in 3 ml Wasser versetzt, wobei sich die gelbe Lösung entfärbte. Man ließ noch 2 Stunden reagieren und dabei allmählich abkühlen. Die Reaktionsmischung verdünnte man mit 150 ml Wasser und extrahierte dreimal mit 100 ml Ether. Die Etherphase wurde noch einmal mit 50 ml Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingengt.

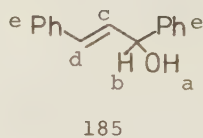
Ausbeute: 2,9 g (98%)

IR (Film):

3350, 3100, 3080, 3040, 2980, 1600, 1500, 1460, 1400, 1200, 1170, 1100, 1070, 1020, 970, 925, 880, 850, 800, 750 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
2,0	1	s	-	a
5,42	1	d	bc 6	b
6,35	1	dd	cd;bc 16/6	c
6,7	1	d	cd 16	d
7,2-7,6	10	m	-	e



b) P-Nitrobenzoat 190 101)

2,1 g (10 mmol) des Alkohols 185 wurden in 5 ml abs. Pyridin gelöst und bei -40°C mit 2,6 g (15 mmol) p-Nitrobenzoylchlorid versetzt. Man ließ noch weitere 12 Stunden bei der gleichen Temperatur reagieren und arbeitete nur mit eisgekühlten Lösungen auf. Man gab 100 ml gekühlten Ether hinzu, schüttelte mit 50 ml Natriumhydrogencarbonatlösung aus und wusch mit 50 ml verdünnter HCl. Nachdem man mit NaHCO_3 -Lösung neutral gewaschen hatte, wurde mit MgSO_4 getrocknet und auf ein Volumen von ca. 3 ml eingeengt. Man ließ den Kolben über Nacht bei -20°C stehen, wobei das p-Nitrobenzoat als weißer Feststoff ausfiel. Er wurde abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Die so erhaltenen Kristalle waren rein.

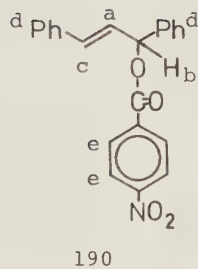
Smp. : 101°C Lit.: 100°C 101)

IR (CDCl_3):

3100, 3040, 2980, 2940, 2860, 1725, 1610, 1540, 1500, 1350, 1330, 1310, 1275, 1130, 1110, 1025 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
6,45	1	dd	ab;ac 16/6	a
6,75	1	d	ab 6	b
6,8	1	d	ac 16	c
7,2-7,6	10	m	-	d
8,3	4	m	-	4



5.3.9.10 Solvolyse des p-Nitrobenzoates 190 in Oxetan/Methanol

50 mg Benzoat wurden in 5 ml MeOH und 2 ml Oxetan gelöst, mit 6 Tropfen 2,6-Lutidin versetzt und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung verdünnte man mit 10 ml Ether, schüttelte mit 5 ml verdünnter HCl und anschließend mit 5 ml Natriumhydrogencarbonatlösung aus. Die über MgSO_4 getrocknete organische Phase wurde eingengt und mittels AGC untersucht. Es konnte als einziges Produkt der Methylether 188 nachgewiesen werden. Analoge Ergebnisse zeigte eine Solvolyse in reinem Methanol.

5.3.9.11 Darstellung der Vergleichssubstanzen

a) 1,3-Diphenylpropenylallylether 186

Der Ether wurde nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.5 aus 1,3-Diphenyl-2-propen-1-ol 185 und Allylbromid dargestellt.

Ansatz: 840 mg (4 mmol) Alkohol

140 mg (5,8 mmol) NaH

1,45 g (12 mmol) Allylbromid

Das Produkt wurde durch HPLC abgetrennt.

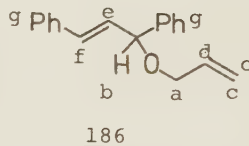
HPLC-Bedingungen: Pentan/Ether: 20/1 $t_R = 15$ Min.

IR (CDCl₃):

3100, 3080, 3040, 2940, 2880, 1680, 1650, 1500, 1460, 1080, 1040, 980, 930, 860 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
4,07	2	dt	ad;ac 5,6/1,4	a
5,0	1	d	be 6	b
5,1-5,5	2	m	-	c
5,8-6,25	1	m	-	d
6,25	1	dd	ef;be 16/6	e
6,65	1	d	ef 16	f
7,2-7,55	10	m	-	g



Auf eine Elementaranalyse wurde verzichtet.

b) Trimethylen glykol-(1,3-diphenylpropenyl)-methylether 187

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.5 aus dem Alkohol 185 und 3-Methoxy-1-brompropan.

Ansatz: 0,8 g (4,1 mmol) Alkohol
140 mg (5,8 mmol) NaH
1,85 g (12 mmol) 3-Methoxy-1-brom-propan

Die Substanz wurde durch HPLC abgetrennt.

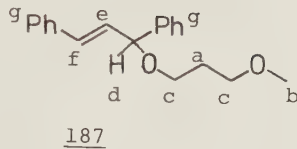
HPLC-Bedingungen: Pentan/Ether: 5/1 t_R = 22 Min.

IR (CDCl₃):

3100, 3080, 3040, 2940, 2880, 1600, 1500, 1450, 1320, 1200, 1100, 1030, 980 cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
1,93	2	quin	ac 7	a
3,35	3	s	-	b
3,6	4	m	ac 7	c
4,9	1	d	de 6	d
6,28	1	dd	ef;de 16/6	e
6,65	1	d	ef 16	f
7,2-7,5	10	m	-	g



Elementaranalyse: $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2$ $M = 282,38 \text{ g/mol}$
 ber.: 80,82% C 7,85% H
 gef.: 80,92% C 7,77% H

c) 1,3-Diphenylpropen 193

I) 1,3-Diphenylpropan-1-ol 192

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.4.

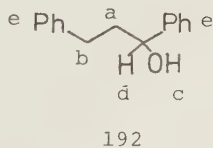
Ansatz: 1 g (4,8 mmol) 1,3-Diphenylpropenon
 0,73 g (19 mmol) LiAlH_4
 50 ml Ether
 Ausbeute: 0,76 g (76%)

IR (Film):

3350, 3080, 3060, 3020, 2900, 2860, 1600, 1490, 1450, 1200, 1050, 920, 750, 700 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
2,15	2	m	-	a
2,7	2	m	-	b
2,9	1	s	-	c
4,7	1	t	ad 6	d
7,4	10	m	-	e

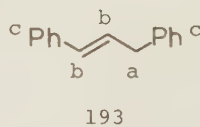


II) 1,3-Diphenylpropen 193 ¹⁰⁰⁾

0,4 g (1,9 mmol) des Alkohols wurden mit 0,8 g KHSO₄ vermischt und 5 Stunden unter leichtem Stickstoffstrom auf 150°C erhitzt. Nach Abkühlen wurden ca. 10 ml Wasser hinzugegeben und dreimal mit 20 ml Ether extrahiert. Die Etherphase wusch man nochmal mit Wasser, trocknete über MgSO₄ und engte im Vakuum ein. Laut AGC war nur das gewünschte Produkt entstanden.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz): ¹⁰⁰⁾

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
3,46	2	d	ab 5	a
6,3-6,8	2	m	-	b
7,4	10	m	-	c

d) cis-1,3-Diphenylpropenylmethylether 189 ¹⁰¹⁾

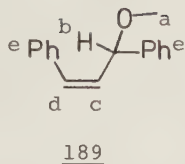
1 g 1,3-Diphenyl-2-propen-1-ol 185 wurden nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.5 mit Methyljodid verethert. 200 mg des Methylethers 188 wurden in 20 ml 0,2 n NaOCH₃/CH₃OH-Lösung gegeben und ohne Filterlösung 3 Stunden belichtet. Das cis/-trans-Verhältnis war dann ungefähr 1. Die Isomeren wurden durch Reverse-phase unter den in 5.3.9.4 angegebenen Bedingungen voneinander getrennt.

IR (CDCl₃):

3070, 3040, 2980, 1600, 1500, 1250, 1080, 860 cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
3,28	3	s	-	a
5,08	1	d	bc 9,5	b
5,85	1	dd	cd;bc 11,5/9,5	c
6,75	1	d	cd 11,5	d
7,2-7,45	10	m	-	e



AGC-Bedingungen

Säule: OV 17 Länge: 10 m

a) Temp.: 200°C

<u>196</u>	<u>188</u>	<u>186</u>	<u>187</u>	<u>194</u>
1,8	2,6	4,1	9,4	19,4

b) Temp.: 140°C

<u>193</u>	<u>189</u>	<u>188</u>
8,2	9,8	17,3

5.3.10 Versuche zur Darstellung von 4,4-Dimethoxy-chalkontosylhydrazon 217

5.3.10.1 Reaktion des Dimethoxychalkons 216 mit Tosylhydrazid

a) 4,4-Dimethoxychalkon 216

Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift 5.3.9.

Ansatz: 64,6 g (0,43 mol) p-Methoxyacetophenon

58,5 g (0,43 mol) p-Methoxybenzaldehyd

21,8 g (0,54 mol) NaOH

125 ml EtOH

200 ml Wasser

Ausbeute: 103 g (89%)

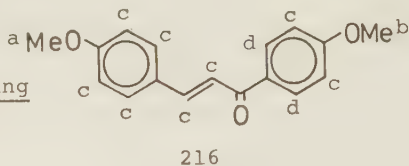
Smp. : 101°C

IR (KBr):

3080, 3025, 2980, 2950, 2920, 2860, 1660, 1600, 1580, 1520, 1470, 1450, 1430, 1340, 1330, 1315, 1260, 1220, 1170, 1115, 1020, 990, 850, 830, 820, 760 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
3,85	3	s	a
3,9	3	s	b
6,9-7,6	8	m	c
8,1	2	m	d



b) Umsetzung des 4,4-Dimethoxychalkons 216 mit Tosylhydrazid

Nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.1 wurden 5,6 g (21 mmol) Keton mit 3,86 g (21 mmol) Tosylhydrazid in Methanol unter Rückfluß umgesetzt. Es zeigte sich jedoch keine Reaktion, auch nicht, wenn man 24 Stunden oder länger erhitze. Ging man vom Methanol zum Ethanol über oder setzte katalytische Mengen Säure hinzu, so fielen zwei Feststoffe (219 und 218) aus, die auch nicht dem Tosylhydrazon entsprachen. Sie wurden abgesaugt und in Pentan aufgeschlämmt. Durchmischte man den Kolbeninhalt kräftig, so setzte sich erst die schwerere (218) und darüber die leichtere (219) Verbindung ab. Auf diese Art und Weise erhielt man schon saubere Spektren, was durch zusätzliche HPLC-Trennung bestätigt wurde. Von der Verbindung 219 erhielt man ungefähr 600 mg und von der Verbindung 218 200 mg. Die Ausbeuten schwankten von Versuch zu Versuch sehr stark, waren aber immer sehr gering.

Mittels HPLC wurde überprüft, ob das Tosylhydrazon überhaupt in einem dieser Versuche entstanden war. Es konnte nicht nachgewiesen werden. Im folgenden werden HPLC-Bedingungen und Spektren der Verbindungen aufgeführt, die nachgewiesen werden konnten.

HPLC-Bedingungen:	Ether/Hexan: 2/1	t_r (Min.)
	<u>220</u>	13
	<u>216</u>	17
	<u>218</u>	19,7
	<u>219</u>	21,5

Spektroskopische Daten der Verbindungen:

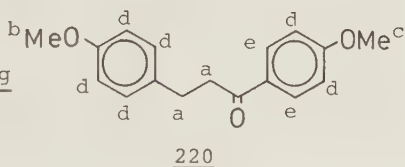
1,3-Di-(4-methoxyphenyl)-propanon 220

IR (CDCl_3):

3080, 3020, 2950, 2850, 1680, 1600, 1520, 1470, 1430, 1380, 1320, 1270, 1220, 1180, 1040, 990, 840 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
3,1	4	m	a
3,78	3	s	b
3,85	3	s	c
6,8-7,2	6	m	d
7,9	2	d	e

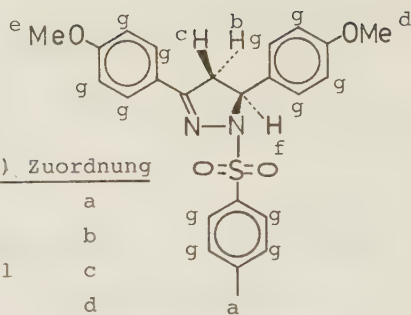


1-Toluolsulfonyl-3,5-di-(4-methoxyphenyl)-2-pyrazolin 218

IR (KBr): (Smp.: 190°C)

3080, 3060, 3020, 2980, 2940, 2850, 1610, 1570, 1520, 1470, 1430, 1360, 1320, 1300, 1260, 1190, 1170, 1050, 1040, 1020, 1010, 970, 890, 850, 835, 820, 710, 685 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):



ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
2,4	3	s	-	a
3,05	1	dd	bc;bf 17/9	b
3,48	1	dd	bc;cf 17/11	c
3,8	3	s	-	d
3,85	3	s	-	e
4,9	1	dd	cf;bf 11/9	f
6,9-7,8	12	m	-	g

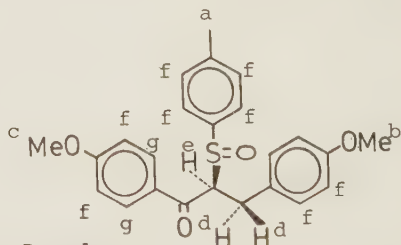
218

1,3-Di-(4-methoxyphenyl)-2-toluolsulfinylpropan 219

IR (KBr): (Smp.: 169°C)

3020, 2980, 2960, 2860, 1680, 1610, 1580, 1520, 1430, 1360, 1320, 1310, 1260, 1250, 1180, 1150, 1100, 1030, 990, 820, 810 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):



ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
2,38	3	s	-	a
3,72	3	s	-	b
3,83	3	s	-	c
3,9	2	m	-	d
4,85	1	dd	cd 9/4,3	e
6,7-7,5	10	m	-	f
7,8-8,0	2	m	-	g

219

5.3.10.2 Belichtung von 218 in $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$

Es wurden 50 mg der Verbindung 218 in 2 ml 0,2 n $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ gelöst und 2 Stunden belichtet. Es konnte nach der üblichen Aufarbeitung im AGC kein Produkt beobachtet werden. Der entsprechende Methylether 222 wurde unabhängig synthetisiert und stand somit als Vergleich zur Verfügung.

5.3.10.3 Darstellung von 1,3-Di-(4-methoxyphenyl)-3-methoxy-1-propen 222

a) 1,3-Di-(4-methoxyphenyl)-2-propen-1-ol 221

Die Reaktion wurde analog der Reduktion des Chalkons (5.3.9.8a) durchgeführt.

Ansatz: 1,34 g (5 mmol) Keton
0,34 g (10 mmol) NaBH_4
25 ml MeOH

Ausbeute: 0,9 g (66%)

Die Substanz wurde sofort weiter umgesetzt.

b) 1,3-Di-(4-methoxyphenyl)-3-methoxy-1-propen 222

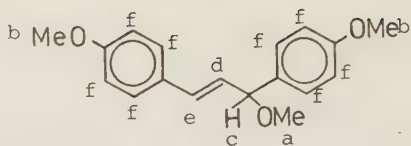
Der unter a) erhaltene Alkohol 221 wurde nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.5 verethert.

Ansatz: 0,9 g (3,3 mmol) Alkohol
1,42 g (10 mmol) MeJ
105 mg (4,4 mmol) NaH
Ausbeute: 0,7 g (74%)

Die Verbindung wurde nach der Aufarbeitung im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und nicht weiter gereinigt. Die davon erhaltenen Spektren waren eindeutig.

IR (CDCl_3):

3060, 3020, 2980, 2950, 2860, 1615, 1520, 1470, 1450, 1430, 1310, 1260, 1190, 1080, 1040, 975, 840 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung	222
3,45	3	s	-	a	
3,92	6	s	-	b	
4,83	1	d	cd 6,4	c	
6,25	1	dd	de;cd 15,6/6,4	d	
6,68	1	d	de,15,6	e	
6,9-7,55	8	m	-	f	

5.3.10.4 Darstellung von 1,3-Di-(4-methoxyphenyl)- 2-toluolsulfinylpropan 219

a) Darstellung von 1,3-Di-(4-methoxyphenyl)-1-propanon 220

10 g Dimethoxychalkon wurden in 75 ml trockenem Aceton gelöst und mit einer Lösung von 110 mg PdCl_2 in 10 ml Aceton versetzt. Man hydrierte mit einer Schüttelapparatur bei 1 bar H_2 -Druck solange, bis 1 Liter H_2 verbraucht war. Die Lösung wurde eingeeengt, mit 100 ml Ether verdünnt und dreimal mit 20 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase trocknete man mit MgSO_4 und rotierte das Lösungsmittel im Vakuum ab. Es blieb ein weißer Feststoff zurück, der laut AGC das Ausgangsmaterial nur zu 1% enthielt.

Ausbeute: 7,2 g (71,5%)

Nach IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum stimmte dieses Präparat mit der unter 5.3.10.1 b) abgetrennten Verbindung 220 überein.

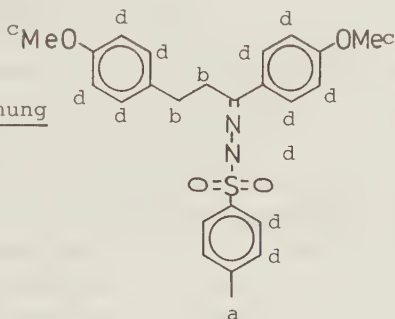
Setzte man dieses Keton 220 nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.1 mit Tosylhydrazid in Methanol um, so erhielt man unproblematisch das entsprechende Tosylhydrazon 225 in 70% Ausbeute.

IR (KBr): (Smp.: 134°C)

3220, 3080, 3060, 3020, 2990, 2960, 2850, 1620, 1600, 1520, 1490, 1470, 1400, 1400, 1360, 1330, 1310, 1270, 1250, 1180, 1095, 1040, 1030, 970, 930, 860, 840, 820, 760, 720, 670 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
2,42	3	s	a
2,6-2,9	4	m	b
2,85	6	s	c
6,6-7,8	13	m	d



b) 219 111)

225

p-Toluolsulfinsäuremethylester

p-Toluolsulfinsäure wurde mit Thionylchlorid in quantitativer Ausbeute zum Säurechlorid umgesetzt. Das Chlorid ließ man dann, gelöst in Ether, mit MeOH und Pyridin zum p-Toluolsulfinsäureester in guter Ausbeute reagieren.

In einem 250 ml Dreihalskolben löste man 1,9 g (11,1 mmol) Sulfinat und 0,5 g (22 mmol) NaH in 15 ml abs. DME und erhitze unter Rückfluß, während mit Stickstoff gespült wurde. Dann ließ man vorsichtig 2,7 g (10 mmol) Keton 220 in 3 ml abs. DME zutropfen. Unter starkem Aufschäumen startete eine exotherme Reaktion. Nach beendetem Zutropfen erhitze man über Nacht unter Rückfluß und arbeitete auf. Die Lösung wurde vorsichtig mit 100 ml Wasser versetzt, mit 3 n HCl angesäuert und dreimal mit 50 ml Ether extrahiert. Die organische Phase wusch man dreimal mit 20 ml 5%-ige KOH, trocknete über Na₂SO₄ und engte auf ca. 5 ml ein. Über Nacht kristallisierte die gewünschte Verbindung aus. Sie stimmte im Schmelzpunkt, IR- und ¹H-NMR-Spektrum mit der Verbindung 219 aus der Trennung 5.3.10.1 b) überein.

Ausbeute: 0,6 g (14,6%)

Die Darstellung des Tosylhydrazons von 219 nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.1 gelang nicht. Der Wechsel vom Methanol zum Ethanol und auch säure- und basenkatalysierte Reaktionen lieferten immer nur das Ausgangsmaterial zurück.

AGC-Bedingungen: Säule: OV 17 Länge: 3 m Temp.: 190°C

Retentionszeiten in Minuten

<u>220</u>	<u>221</u>	<u>222</u>	<u>216</u>
1,3	2,0	1,4	2,9

5.3.11 2-Furylcarben

5.3.11.1 Furfuraltosylhydrazonnatriumsalz 230 ¹¹²⁾

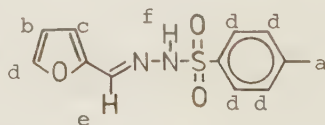
Das Tosylhydrazon wurde nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.1 in 64% Ausbeute hergestellt.

Smp. : 124°C Lit.: 125-126°C ¹¹²⁾

IR (KBr):

3200, 3080, 3040, 2920, 2860, 2740, 1640, 1600, 1500, 1430, 1410, 1360, 1320, 1310, 1300, 1285, 1200, 1185, 1100, 1050, 1020, 970, 950, 890, 870, 860, 820, 810, 780, 760, 710 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):



ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
2,4	3	s	-	a
6,3-6,6	1	m	-	b
6,7	1	d	bc 3	c
7,0-8,0	5	m	-	d
8,2	1	br.s	-	e
9,6	1	br.s	-	f

Das Natriumsalz 230 wurde nach Vorschrift 5.2.2 bei 0°C hergestellt.

5.3.11.2 2-Furyldiazomethan 237

a) Furfuralhydrazon 236 114)

Zu 20 g (0,4 mol) eisgekühltem Hydrazinhydrat wurden 10 g (0,105 mol) Furfural in 20 ml Ether langsam zugetropft. Dann gab man CaCl_2 hinzu und trocknete gründlich. Der Ether wurde am Rotationsverdampfer abgezogen. Wurde nur ein doppelter Überschuß Hydrazinhydrat eingesetzt (10 g), so fiel in dieser Aufarbeitungsphase das Furfuralazin (Smp.: 111,5°C) als Nebenprodukt aus. Beim vierfachen Überschuß blieb dies aus. Der Rückstand wurde destilliert.

Ausbeute: 4,5 g (39,3%)

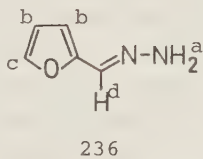
Sdp. : 115°C/15 Torr

IR (Film):

3380, 3200, 2920, 1600, 1480, 1360, 1250, 1160, 1070, 1020, 940, 920, 890, 800, 750 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
5,7-6,3	2	br.s	a
6,3-6,6	2	m	b
7,3-7,5	1	m	c
7,6	1	s	d

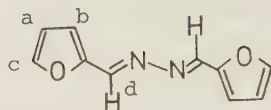


Spektroskopische Daten des Furfuralazins

IR (KBr):

3140, 3120, 3100, 3080, 1650, 1580, 1550, 1470, 1400, 1300, 1280, 1220, 1160, 1150, 1080, 1030, 960, 930, 890, 880, 810, 760, 740 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):



ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
6,5	2	dd	ab;ac 3,6/2	a
6,9	2	d	ab 3,6	b
7,62	2	d	ac 2	c
8,85	2	s	-	d

b) 2-Furyldiazomethan 237 113)

0,6 g (5 mmol) Furfuralhydrazon wurden in 10 ml Ether bei 0°C mit 1,8 g frisch aktiviertem MnO_2 (siehe 5.2.6) und 0,2 g MgSO_4 versetzt und 35 Minuten bei 0°C gerührt. Anschließend wurde der Rückstand über eine Glassinternutsche abgesaugt und mit 5 ml Ether gewaschen. Die tiefrote Diazolösung wurde mit Ether auf ein Gesamtvolumen von 15 ml verdünnt und noch am gleichen Tage umgesetzt.

5.3.11.3 Belichtung des Furfuraltosylhydrazonnatriumsalzes 230 in Oxetan/Methanol

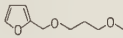
Es wurden ca. 50 mg (0,17 mmol) Natriumsalz 230 in 2 ml des Lösungsmittelgemisches gelöst und nach der üblichen Methode (5.2.3) entgast. Die Belichtung wurde mit einer 0,1 n NaNO_2 -Lösung (Schichtdicke: 1 cm) als Filter durchgeführt, um eine Zersetzung des Methylethers 242 zu verhindern, die sonst nach 40 Minuten Belichtungszeit merklich auftrat. Unter diesen Bedingungen wurden Wellenlängen über 400 nm durchgelassen. Eine Photolyse in Methanol lieferte zeitunabhängige relative Ausbeuten der beiden isomeren Methylether (Zeiten: 15, 20, 25, 35, 60 Minuten). Belichtete man anstatt in Methanol in einer 0,2 n $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ -Lösung, so waren die Ergebnisse identisch. Belichtungszeit: 35 Minuten

Aufarbeitung:

Die PhotolyseLösung wurde in 3 ml Ether + 3 ml halbgesättigter NaCl -Lösung gegeben, ausgeschüttelt und mittels AGC unter-

sucht.

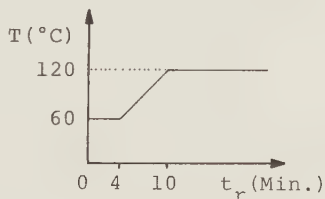
In der folgenden Tabelle sind die relativen Ausbeuten (in %) bei verschiedenen Lösungsmittelgemischen aufgeführt.

					
n(Ox.) / n(MeOH)	<u>231</u>	<u>227</u>	<u>242</u>	<u>235</u>	<u>229</u>
Ox.pur	94	-	-	6	-
31	83,1	7,7	1,0	2,2	6,0
	-	45,6	5,9	13,0	35,5
6,2	74,9	16,7	3,2	0,8	4,4
	-	66,5	12,7	3,2	17,6
0,62	67,4	22,8	8,6	Spur	1,2
	-	69,9	26,4	Spur	3,7
MeOH pur	36,5	37,3	26,2	-	-
	-	58,7	41,3	-	-

AGC-Bedingungen: Säule: OV 17 Länge: 19 m

Temperaturprogramm:

Starttemperatur: 60°C
 Dauer: 4 Min.
 Aufheizrate: 10°C/Min.
 Aufheizdauer: 6 Min.
 Endtemperatur: 120°C



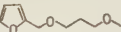
Retentionszeiten in Minuten

<u>231</u>	<u>227</u>	<u>242</u>	<u>228</u>	<u>235</u>	<u>229</u>
1,9	3,2	3,5	7,5	9,9	12,7

5.3.11.4 Belichtung des 2-Furyldiazomethans 237 in Oxetan/Methanol

Es wurden 0,5 ml der etherischen Diazolösung (aus 5.3.11.2) in 2 ml des Lösungsmittelgemisches gegeben und unter Verwendung einer Filterlösung (1 cm; 0,1-M-NaNO₂) bis zur Entfärbung (25 Min.) bestrahlt.

Die folgende Tabelle beschreibt die relativen Ausbeuten (in %) der Belichtungen von 237 bei verschiedenen Lösungsmittelgemischen.

					
n(Ox.) / n(MeOH)	<u>231</u>	<u>227</u>	<u>242</u>	<u>235</u>	<u>229</u>
Ox.pur	90	-	-	10	-
31	68,7	16,7	0,6	4,1	9,9
	-	53,4	1,9	13,1	31,6
6,2	63,0	25,2	2,6	1,7	7,5
	-	68,1	7,0	4,6	20,3
0,62	53,0	33,9	10,8	Spur	2,3
	-	72,1	23,0	Spur	4,9
MeOH pur	37,1	40,2	22,7	-	-
	-	63,9	36,1	-	-

5.3.11.5 Säurekatalysierte Zersetzung des 2-Furyldiazomethans 237 in Oxetan/Methanol

In den entsprechenden Lösungsmittelgemischen wurden ca. 10 mg p-Toluolsulfonsäure aufgelöst und die Lösung unmittelbar mit der etherischen Diazolösung versetzt. Nach der Entfärbung gab man eine Spatelspitze K_2CO_3 hinzu und untersuchte mittels AGC.

In der folgenden Tabelle sind die relativen Ausbeuten (in %) bei verschiedenen Lösungsmittelgemischen aufgeführt.

n(Ox.) / n(MeOH)	<u>227</u>	<u>242</u>	<u>229</u>
6,2	35,9	46,6	17,5
0,62	42,7	38,6	18,7
MeOH pur	52,3	47,7	18,7

5.3.11.6 Darstellung der Vergleichssubstanzen

a) Cis-2-Penten-4-inal 231 112)

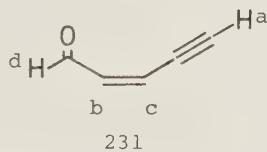
600 mg Natriumsalz 230 wurden im Hochvakuum bei 250°C pyrolysiert, das Produkt in einer mit Stickstoff gekühlten Falle aufgefangen, mit CDCl_3 verdünnt und sowohl für die ^1H -NMR-Messungen als auch für AGC-Untersuchungen verwendet.

IR (CDCl_3):

3300, 2920, 2860, 2740, 2260, 1680, 1595, 1410, 1360, 1290, 1210, 1100 cm^{-1} .

^1H -NMR (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
3,6	1	d	ac 2	a
6,35	1	dd	bc;ab 10/6,4	b
6,62	1	dd	bc;ac 10/2	c
10,15	1	d	bd 6,4	d



b) 2-Furylmethylmethylether 227 153)

Die Durchführung erfolgte analog der allgemeinen Vorschrift 5.2.5.

Ansatz: 5 g (51 mmol) Furylalkohol

1,8 g (76,5 mmol) NaH

21,7 g (150 mmol) MeJ

Lösungsmittel 20 ml THF

Ausbeute: 3,3 g (57%)

Sdp. : 80°C/200 Torr

PGC-Bedingungen:

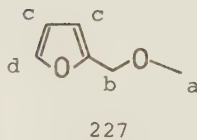
Säule: CW 20m+KOH Länge: 3 m Temp.: 100°C t_R = 17,5 Min.

IR (Film):

3160, 3140, 3000, 2940, 2920, 2860, 2840, 1510, 1480, 1460, 1400, 1380, 1370, 1300, 1270, 1230, 1200, 1190, 1160, 1100, 1025, 990, 960, 930, 915, 890, 825, 750 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
3,35	3	s	a
4,4	2	s	b
6,3	2	as	c
7,4	1	m	d



b) 2-Furylmethylallylether 228

Die Durchführung erfolgte analog der allgemeinen Vorschrift 5.2.5.

Ansatz: 5 g (51 mmol) Furylalkohol
 1,8 g (76,5 mmol) NaH
 18,6 g (150 mmol) Allylbromid
 Lösungsmittel 20 ml THF

Ausbeute: 2,2 g (31,3%)

Sdp. : 78°C/30 Torr

PGC-Bedingungen:

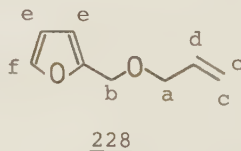
Säule: DC 200 Länge: 1m Temp.: 110°C t_R = 12,5 Min.

IR (CDCl_3):

3050, 3000, 2960, 2880, 1600, 1570, 1510, 1450, 1430, 1360, 1350, 1270, 1230, 1160, 1070, 1030, 1020, 900 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
4,05	2	dt	ad;ac 5,5/1,4	a
4,45	2	s	-	b
5,1-5,4	2	m	-	c
5,7-6,3	1	m	-	d
6,35	2	as	-	e
7,4	1	m	-	f



Elementaranalyse: $C_8H_{10}O_2$ $M = 138,17 \text{ g/mol}$
 ber.: 69,55% C 7,30% H
 gef.: 69,47% C 7,22% H

c) Trimethylenglykol-(2-furylmethyl)-methylether 229

Die Durchführung erfolgte analog der allgemeinen Vorschrift 5.2.5.

Ansatz: 1 g (10 mmol) Furylalkohol
 0,36 g (15 mmol) NaH
 4,6 g (30 mmol) 3-Methoxy-1-brompropan

Die Ausbeute wurde nicht bestimmt. Die aufgearbeitete Lösung wurde mittels HPLC und für die Elementaranalyse durch PGC getrennt.

HPLC-Bedingungen: Pentan/Ether: 2/1 $t_R = 15 \text{ Min.}$

PGC-Bedingungen:

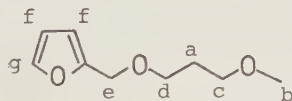
Säule: DC 200 Länge: 1 m Temp.: 150°C $t_R = 12,5 \text{ Min.}$

IR (Film):

3110, 2940, 2880, 1500, 1490, 1460, 1450, 1400, 1370, 1300, 1270, 1230, 1200, 1160, 1100, 1040, 1020, 920, 890, 820, cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
1,85	2	quin	ac;ad 6,4	a
3,32	3	s	-	b
3,45	2	t	ac 6,4	c
3,58	2	t	ad 6,4	d
4,42	2	s	-	e
6,32	2	as	-	f
7,4	1	m	-	g



229

Elementaranalyse: $C_9H_{14}O_3$ $M = 170,21 \text{ g/mol}$
 ber.: 63,51% C 8,29% H
 gef.: 63,33% C 8,31% H

d) 2-Methoxy-5-methylen-2,5-dihydrofuran 242

400 mg Natriumsalz 230 wurden in 10 ml Methanol eine Stunde belichtet und wie gewohnt aufgearbeitet. Die Isolierung erfolgte durch PGC.

PGC-Bedingungen:

Säule: CW 20m+KOH Länge: 3 m Temp.: 100°C $t_r = 22 \text{ Min.}$

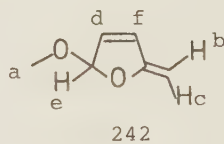
Das Produkt war in $CDCl_3$ nicht stabil und mußte in Deuterobenzol vermessen werden.

IR (C_6D_6):

3000, 2980, 2940, 2840, 1670, 1600, 1375, 1270, 1220, 1200, 1320, 1020, 990, 920 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
3,15	3	s	-	a
4,0	1	s	-	b
4,55	1	s	-	c
5,55	1	d	df 5,5	d
5,7	1	s	-	e
5,82	1	d	df 5,5	f



Elementaranalyse: $C_6H_8O_2$ $M = 112,13 \text{ g/mol}$
 ber.: 64,27% C 7,19% H
 gef.: 64,16% C 7,16% H

e) 2,3,4,5-Tetrahydro-2,2'-bifuryl 235

I) 5-Hydroxy-2,3,4,5-tetrahydro-2,2'-bifuryl 233 115)

Nach Literaturangaben konnten 15 g (15%) des Produktes 233 isoliert werden.

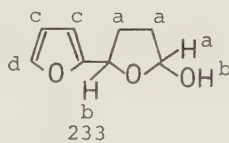
Sdp. : 130°C/0,1 Torr

IR (Film):

3400, 3180, 3140, 2995, 2900, 1730, 1680, 1630, 1520, 1470, 1360, 1250, 1160, 1080, 1020, 940, 900, 870, 830, 750 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
1,5-2,4	5	m	a
5,0-5,7	2	m	b
6,25	2	m	c
7,35	1	m	d



II) 1-(2-Furyl)-1,4-butandiol 234 116)

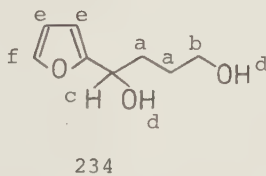
Nach der Literaturvorschrift wurden 1,5 g (75,8%) der Verbindung 234 hergestellt.

IR (Film):

3400, 3160, 3140, 2960, 1720, 1680, 1620, 1500, 1450, 1400, 1350, 1250, 1200, 1160, 1000, 890, 850, 820, 750 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
1,2-2,5	4	m	a
3,65	2	m	b
4,75	1	m	c
5-5,2	2	m	d
6,3	2	m	e
7,35	1	m	f



III) 2,3,4,5-Tetrahydro-2,2'-bifuryl 235 116)

1,5 g Diol wurden in 95 ml trockenem Chloroform gelöst und mit 20 mg p-Toluolsulfonsäure versetzt. Es wurde 15 Minuten unter Rückfluß gerührt, nach dem Abkühlen der Lösung mit 500 mg K_2CO_3 neutralisiert, filtriert und mit $MgSO_4$ getrocknet. Die eingeeengte Lösung wurde durch HPLC getrennt.

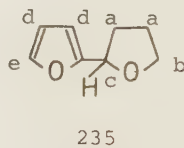
HPLC-Bedingungen: Pentan/Ether: 9/1 $t_R = 25$ Min.

IR ($CDCl_3$):

3000, 2980, 2880, 1600, 1510, 1450, 1350, 1270, 1240, 1180, 1160, 1050, 1010, 810 cm^{-1} .

1H -NMR ($CDCl_3$, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
1,9-2,3	4	m	a
3,8-4,1	2	m	b
4,92	1	t (7Hz)	c
6,25	2	m	d
7,35	1	m	e



5.3.12 2-Furylphenylcarben

5.3.12.1 2-Furylphenylketontosylhydrazon-
natriumsalz 253

a) 2-Furylphenylketon 252 121)

14 g (0,105 mol) $AlCl_3$ wurden in 50 ml Benzol gelöst und auf $60^\circ C$ erhitzt. Man tropfte nun 12,72 g (0,1 mol) Furoylchlorid in 15 ml Benzol langsam hinzu. Dabei wurde HCl-Entwicklung beobachtet. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde die Lösung auf 500 g Eis gegossen und dreimal mit 200 ml Ether extrahiert. Die über $MgSO_4$ getrocknete Etherphase engte man im Vakuum ein

und destillierte den Rückstand.

Ausbeute: 8 g (46%)

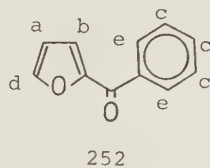
Sdp. : 88°C/0,01 Torr

IR (Film):

3140, 30780, 3040, 3020, 1650, 1600, 1565, 1470, 1400, 1320, 1300, 1235, 1200, 1190, 1160, 1080, 1040, 1030, 970, 890, 880, 870, 800, 770, 735, 700, 680 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
6,55	1	dd	ab;ad 3,6/1,6	a
7,18	1	d	ab 3,6	b
7,3-7,55	3	m	-	c
7,65	1	d	ad 1,6	d
7,9	2	m	-	e



b) 2-Furylphenylketontosylhydrazon 112)

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.1.

Ansatz: 2 g (11,6 mmol) Keton

2,16 g (11,7 mmol) Tosylhydrazid

10 ml MeOH

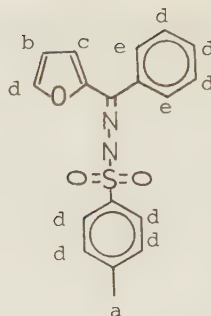
Ausbeute: 3 g (76%)

Smp. : 132°C

IR (KBr):

3280, 3240, 3200, 3120, 3080, 1600, 1490, 1450, 1420, 1390, 1360, 1330, 1230, 1220, 1190, 1170, 1100, 1060, 1030, 1000, 930, 890, 870, 820, 780, 770, 720, 710, 670 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):



ppm	Integral	Form	Zuordnung
2,42	3	s	a
6,3	1	m	b
6,52	1	m	c
7,1-7,68	9	m	d
7,85	2	m	e

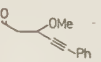
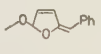
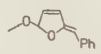
c) Tosylhydrazonnatriumsalz 253

Das Natriumsalz 253 wurde nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.2 hergestellt.

5.3.12.2 Belichtung des Natriumsalzes 253 in Methanol

50 mg (0,14 mmol) 253 wurden nach der allgemeinen Vorschrift in 2 ml Methanol mit der unter 5.3.11.3 erwähnten Filterlösung bestrahlt.

In der folgenden Tabelle ist die Produktverteilung (in %) in Abhängigkeit von der Zeit aufgeführt.

						
Zeit (Min.)	<u>255</u>	<u>257</u>	<u>258</u>	<u>259</u>	<u>260</u>	<u>261</u>
15	28,2	36,2	14,1	6,4	11,2	3,9
30	36,5	18,6	16,9	7,6	14,0	6,4
35	36,4	13,8	19,2	7,8	14,0	8,8
45	38,4	13,8	20,9	6,8	13,7	6,4

Nach einer Belichtungszeit von 15 Minuten war die Lösung rosa gefärbt, so daß noch Diazoverbindung vorhanden war.

5.3.12.3 Belichtung des Natriumsalzes 253 in Oxetan/Methanol

Die Belichtung wurde analog 5.3.12.2 in einem Oxetan/Methanol-Gemisch (1/1) durchgeführt. Es konnte kein Oxetan-Folgeprodukt nachgewiesen werden. Trimethylenglykoether 256 wurde unabhängig synthetisiert und stand als Vergleichssubstanz zur Verfügung. Die Produkte und deren relative Ausbeuten entsprachen denen der Belichtungen in reinem Methanol. In reinem Oxetan bildeten sich nur die Ringöffnungsprodukte 257 und 258.

AGC-Bedingungen: Säule: OV 17 Länge: 19 m Temp.: 180°C

Retentionszeiten in Minuten

<u>255</u>	<u>257</u>	<u>258</u>	<u>259</u>	<u>260</u>	<u>261</u>	<u>256</u>
2,6	3,6	3,9	4,6	5,3	5,9	8,9

2-Furylphenylketon 252 : 4,7 Min.

2-Furylphenylmethanol 254 : 3,4 Min.

5.3.12.4 Darstellung der Vergleichssubstanzen

a) Cis- und trans-5-Phenyl-2-penten-4-inal
257 und 258 112)

200 mg des Natriumsalzes 253 wurden bei 275°C und 0,001 Torr pyrolysiert. Das Produktgemisch wurde in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle aufgefangen und sowohl gaschromatographisch als auch IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Die Zusammensetzung war laut AGC 69,5/30,5 zugunsten der cis-Verbindung.

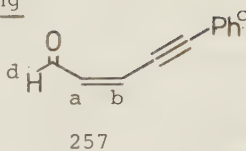
IR (CDCl₃): (cis- und trans-Verbindung)

3100, 3080, 3040, 2980, 2940, 2840, 2650, 2210, 1680, 1610, 1600, 1580, 1500, 1450, 1300, 1270, 1260, 1270, 1140, 1100, 1070, 1030, 100d, 950 cm⁻¹.

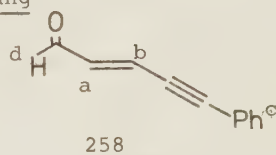
Die ¹H-NMR-Daten des cis-trans-Gemisches wurden mit Literaturwerten verglichen 112).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz): (257)

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
6,35	1	d	ab 11	a
6,83	1	dd	ab;ad 11/8,2	b
7,2-7,6	5	m	-	c
10,25	1	d	ad 8,2	d

 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz): (258)

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
6,3	1	d	ab 16	a
6,75	1	dd	ab;ad 16/7	b
7,2-7,6	5	m	-	c
9,6	1	d	ad 7	d



b) 5-Phenyl-3-methoxy-4-pentinal 259, cis- und trans-Ether 261 und 260

Insgesamt 3 g des Natriumsalzes 253 wurden in Methanol belichtet und nach der Aufarbeitung durch HPLC getrennt. Die Trennung mit einer Kieselgelsäule war erfolglos, da die beiden isomeren Ether 260 und 261 nur als Gemisch und Verbindung 257 gar nicht isoliert werden konnten.

HPLC-Bedingungen:	MeOH/Wasser: 60/40	t_r (Min.)
Säule: RP-18	<u>260</u>	51,5
	<u>261</u>	54,0
	<u>259</u>	30,0

Spektroskopische Daten

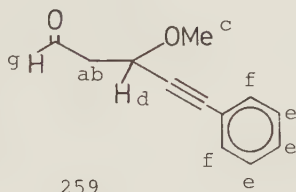
5-Phenyl-3-methoxy-4-pentinal 259

IR (CDCl_3):

3080, 3060, 3040, 2980, 2200, 1700, 1400, 1260, 1070, 1030, 800 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
2,83	1	ddd	ab;ad;ag 16/5/2	a
2,92	1	ddd	ab,bd;bg 16/7/2	b
3,5	3	s	-	c
4,67	1	dd	bd;ad 7/5	d
7,32	3	m	-	e
7,45	2	m	-	f
8,38	1	t	ag;bg 2	g



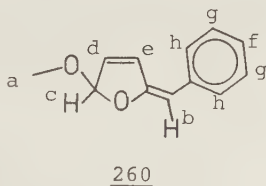
E-5-phenylmethylen-2-methoxy-2,5-dihydrofuran 260

IR (CDCl_3):

3060, 2980, 2920, 2880, 1660, 1450, 1400, 1370, 1270, 1100, 1020 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
3,5	3	s	-	a
6,05	1	as	1,5	b
6,1	1	s	-	c
6,22	1	dt	de 6/1,3	d
6,87	1	ad	de 6/0,8	e
7,15	1	tt	fg;gh 7/1,5	f
7,25	2	m	-	g
7,3	2	m	-	h



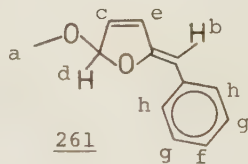
Z-5-phenylmethylen-2-methoxy-2,5-dihydrofuran

IR (CDCl₃):

3080, 3020, 2980, 2920, 2880, 1600, 1590, 1450, 1420, 1380, 1360, 1270, 1120, 1010, 850, 820 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
3,5	3	s	-	a
5,45	1	s	-	b
6,1	1	ad	ce 6/1	c
6,22	1	s	-	d
6,45	1	ad	ce 6/1	e
7,15	1	t	fg 7,5	f
7,3	2	t	fg;gh 7,8	g
7,65	2	d	gh 7,8	h



Elementaranalyse des Gemisches: C₁₂H₁₂O₂ M = 188,21 g/mol

ber.: 76,57% C 6,42% H

gef.: 76,50% C 6,49% H

c) 2-Furylphenylmethoxymethan 255

I) 2-Furylphenylmethanol 254 ¹⁵⁵⁾

2-Furylphenylmethanol 254 wurde durch eine Grignard-Reaktion aus Phenylmagnesiumbromid und Furfural dargestellt. Die Durchführung erfolgte in üblicher Weise (siehe 5.3.2.5.aII).

Ansatz: 6,1 g (0,25 mol) Mg

39,2 g (0,25 mol) PhBr

25 ml Ether

19,2 g (0,2 mol) Furfural in 10 ml Ether

Ausbeute: 19 g (54,9%)

Sdp. : 122°C/0,4 Torr

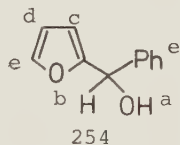
Die Substanz war bei Raumtemperatur nicht besonders stabil und verfärbte sich nach mehreren Stunden stark braun.

IR (Film):

3550, 3400, 3160, 3140, 3100, 3080, 3040, 2900, 1600, 1500, 1460, 1400, 1330, 1290, 1230, 1200, 1150, 1080, 1030, 1020, 950, 940, 900, 840, 830, 800, 750, 710 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
2,45	1	s	-	a
5,75	1	s	-	b
6,05	1	d	cd 3	c
6,28	1	dd	cd 3/1,8	d
7,3	6	m	-	e



II) 2-Furylphenylmethoxymethan 255 156)

Der Methylether wurde nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.5 hergestellt.

Ansatz: 5 g (28,9 mmol) Alkohol

12,2 g (87 mmol) MeJ

0,83 g (34 mmol) NaH

Ausbeute: 3,5 g (64,8%)

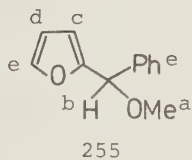
HPLC-Bedingungen: Hexan/Ether: 3/1 t_R = 11 Min.

IR (Film):

3160, 3140, 3100, 3080, 3040, 3000, 2940, 2880, 2840, 1600, 1500, 1465, 1460, 1340, 1240, 1200, 1160, 1155, 1000, 1090, 1040, 1020, 970, 960, 930, 900, 850, 800, 750, 710 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
3,4	3	s	-	a
5,28	1	s	-	b
6,12	1	dt	cd 3/0,5	c
6,32	1	dd	cd;de 3/1,8	d
7,35	6	m	-	e



d) Trimethylenglykol-(2-furylphenylmethyl)-methyl-
ether 256

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift 5.2:5.

Ansatz: 2,5 g (16 mmol) 3-Methoxy-1-brompropan

0,94 g (5,4 mmol) Alkohol

157 mg (6,5 mmol) NaH

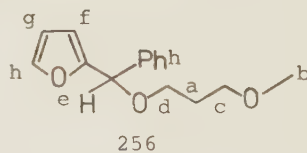
HPLC-Bedingungen: Hexan/Ether: 4/1 $t_R = 16$ Min.

IR (Film):

3160, 3140, 3080, 3060, 2940, 2900, 1600, 1500, 1460, 1400,
1320, 1240, 1200, 1150, 1120, 1100, 1040, 1020, 960, 930, 820,
750, 710 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
1,9	2	quin	ac;ad 7	a
3,3	3	s	-	b
3,5	2	t	ac 7	c
3,58	2	t	ad 7	d
5,38	1	s	-	e
6,12	1	d	fg 3	f
6,3	1	dd	fg;fh 3/1,8	g
7,35	6	m	-	h



Elementaranalyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$ $M = 246,3$ g/mol
ber.: 73,14% C 7,36% H
gef.: 73,13% C 7,31% H

5.3.12.5 Untersuchungen zur Bildung des Produktes 259

Belichtete man das cis-trans-Gemisch 257 und 258 in Methanol, so trat nur eine Isomerisierung ein. Behandelte man das cis-trans-Gemisch in verschiedenen Basen, so fand entweder keine Reaktion statt oder die Substanzen zersetzten sich.

Es wurde letztendlich Furfuraltosylhydrazonnatriumsalz 230 in

Methanol gelöst und mit dem cis-/trans-Gemisch versetzt. Nach einer Belichtungszeit von 30 Minuten konnte das Produkt 259 mit einer relativen Ausbeute von 17% nachgewiesen werden.

5.3.13 2-(Hydroxymethyl)-phenylcarben

5.3.13.1 2-(Hydroxymethyl)-benzaldehydtosylhydrazon-natriumsalz 269

a) 1-Hydroxy-1,3-dihydroisobenzofuran 267

2,68 g (0,02 mol) Phthalid wurden in einem 250 ml-Kolben in 50 ml trockenem Toluol gelöst, auf -100°C abgekühlt und unter Stickstoffspülung mittels einer Spritze durch ein Septum 21 ml (0,025 mol) einer 1,2-molaren Diisobutylaluminiumhydrid-Lösung zugetropft. Man ließ noch 10 Min. bei der gleichen Temperatur rühren.

Aufarbeitung: Es wurden bei -100°C ca. 60 ml einer gesättigten K-Na-Tatrat-Lösung vorsichtig innerhalb einer halben Stunde zugegeben. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt war, extrahierte man dreimal mit 100 ml Ether, wusch die Etherphase zweimal mit 50 ml Wasser, trocknete über MgSO_4 und zog das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab.

Ausbeute: 1,9 g (0,014 mol) (70%) Rohausbeute

Laut GC-Untersuchungen bestand das Gemisch zu 80% aus dem gewünschten Produkt und zu jeweils 10% aus dem Phthalid und dem Diol, welches aus der weiteren Reduktion des Halbacetals entsteht. Das Rohgemisch wurde unmittelbar weiter zum Tosylhydrazon umgesetzt.

b) 2-(Hydroxymethyl)-benzaldehydtosylhydrazon 268

1,9 g des Roh-Acetals wurden in 10 ml Methanol gelöst und mit 2,4 g (0,013 mol) Tosylhydrazid versetzt. Man erhitzte eine Stunde unter Rückfluß, wobei das Tosylhydrazon bereits ausfiel

und ließ noch 2 Stunden bei Raumtemperatur rühren.

Ausbeute: 2,4 g (70%)

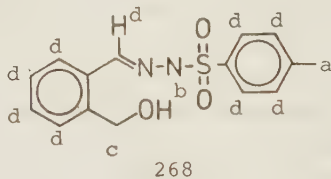
Smp. : 183°C

IR (KBr):

3300, 3020, 2940, 2900, 2790, 1605, 1500, 1465, 1455, 1450,
1420, 1370, 1340, 1310, 1290, 1230, 1210, 1190, 1170, 1130,
1090, 1015, 975, 965, 940, 895, 870, 820, 770, 740 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_6\text{-DMSO}$, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
2,38	3	s	a
3,28	1	br.s	b
4,55	2	as	c
7,1-7,9	9	m	d
8,2	1	s	e



c) Tosylhydrazonnatriumsalz 269

Das Natriumsalz wurde nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.2 dargestellt.

5.3.13.2 (2-Hydroxymethylphenyl)-diazomethan 270

1 g (3,3 mmol) Tosylhydrazon wurden in 10 ml abs. THF gelöst und mit 86 mg (3,6 mmol) NaH versetzt. Man rührte 30 Minuten bei Raumtemperatur und eine Stunde bei 80°C Ölbadtemperatur. Die Lösung nahm eine für Diazoverbindungen charakteristische orange-rote Farbe an. Das ausgefallene Sulfinat wurde abgefrittet. Die so erhaltene Lösung (in THF) der Diazoverbindung verwendete man für die verschiedenen säurekatalysierten Umsetzungen.

5.3.13.3 Belichtung des Natriumsalzes 269 in Oxetan/Methanol

Die Belichtungen wurden nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.3 durchgeführt. Als Photolysekammer diente ein Duranringgefäß, wobei 45 Minuten bestrahlt wurden. Vor der Aufarbeitung wurde Isochroman als Standard zugegeben.

In der folgenden Tabelle sind die absoluten und relativen Ausbeuten (in %) der Photolysen bei verschiedenen Oxetan-Methanol-Gemischen aufgeführt.

n(Ox)/n(MeOH)	abs.Ausb.	<u>272</u>	<u>273</u>	<u>267</u>	<u>274</u>	<u>266</u>	<u>275</u>	<u>276</u>	<u>271</u>
Ox.pur	39,7	60,8	0,4	7,5	-	3,1	3,6	24,6	-
6,2	40,9	55,5	0,5	13,9	3,5	2,9	3,0	17,6	3,1
3,1	42,0	54,7	0,6	11,2	7,4	3,0	3,3	15,7	4,1
1,24	46,6	55,0	0,9	6,9	14,8	3,2	2,3	11,1	5,8
0,62	47,6	53,9	0,9	9,5	21,8	1,6	1,2	6,2	4,9
0,31	50,1	48,3	1,8	10,7	29,6	1,8	0,8	3,1	3,9
MeOH pur	51,8	32,9	2,1	23,8	38,7	2,5	-	-	-

AGC-Bedingungen: Säule: OV 1 Länge: 31 m Temp.: 170°C
Retentionszeiten in Minuten

<u>272</u>	<u>273</u>	<u>267</u>	<u>274</u>	<u>266</u>	<u>275</u>	<u>276</u>	<u>271</u>
4,7	5,0	6,4	7,0	7,4	10,3	15,2	19,3

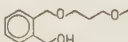
5.3.13.4 Säurekatalysierte Umsetzung der Diazoverbindung 270 in Oxetan/Methanol

Um sicher zu sein, daß die Diazoverbindung kein Phthalan 272 enthält, wurde eine Probe der Diazo-Lösung mit Maleinsäurediethylester versetzt und nach der Entfärbung der Lösung mittels AGC untersucht. Die Diazoverbindung sollte sich mit dem Maleinsäureester umsetzen und Produkte bilden, die im AGC nicht zu sehen sein sollten. Auf diese Weise konnte deutlich

gezeigt werden, daß die Diazo-Lösung das Phthalan nur in Spuren enthielt.

Durchführung: Ca. 10 mg p-Toluolsulfonsäure wurden in 2 ml des Lösungsmittels gegeben und mit 1 ml der Diazo-Lösung versetzt. Nach der Entfärbung neutralisierte man mit K_2CO_3 und untersuchte im AGC.

Die folgende Tabelle zeigt die relativen Ausbeuten (in %) der säurekatalysierten Umsetzungen bei verschiedenen Lösungsmittelgemischen.

			
n(Ox.) / n(MeOH)	<u>272</u>	<u>274</u>	<u>271</u>
3,1	45,9	39,5	14,6
1,24	27,0	53,2	19,8
0,62	18,2	66,6	15,2
0,31	12,5	74,5	13,0
MeOH pur	12,5	87,5	-

Vertrieb man mit einem trockenen Stickstoffstrom das THF aus der Diazolösung, nahm in reinem Methanol auf und zersetzte es dann säurekatalytisch, so entstand nur der Methylether. Das Phthalan wurde nur in Spuren gefunden. Zersetzte man diese THF-freie Diazoverbindung in Oxetan/Methanol-Gemischen, so waren die relativen Ausbeuten ähnlich wie bei den THF-haltigen Lösungen.

5.3.13.5 Darstellung der Vergleichssubstanzen

a) Trimethylenglykol-(2-hydroxymethylbenzyl)-methylether 271

Man engte eine Diazolösung (aus 1 g Tosylhydrazon hergestellt) auf ein Volumen von 2 ml ein, gab 2 ml 3-Methoxy-1-propanol und ca. 50 mg p-Toluolsulfonsäure hinzu und rührte bis zur Entfärbung. Die Lösung wurde mit 200 mg K_2CO_3 neutralisiert, filtriert und im AGC untersucht. Das gewünschte Produkt entstand mit einer Selektivität von über 80%. Die Substanz

wurde durch HPLC abgetrennt.

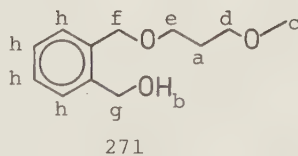
HPLC-Bedingungen: Ether/Hexan: 15/1 $t_R = 20$ Min.

IR (CDCl₃):

3450, 3100, 3020, 2940, 2920, 2900, 1600, 1450, 1420, 1370, 1300, 1270, 1200, 1050, 1000 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
1,82	2	quin	ad;ae 6,2	a
2,8	1	br.s	-	b
3,26	3	s	-	c
3,4	2	t	ad 6,2	d
3,55	2	t	ae 6,2	e
4,55	2	s	-	f
4,6	2	s	-	g
7,25	4	m	-	h



Elementaranalyse: C₁₂H₁₈O₃ M = 210,27 g/mol

ber.: 68,54% C 8,63% H

gef.: 68,70% C 8,44% H

b) 2-(2-Hydroxymethylphenyl)-tetrahydrofuran 276

300 mg des Natriumsalzes 269 wurden in Oxetan nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.3 belichtet und nach der üblichen Aufarbeitung durch HPLC getrennt.

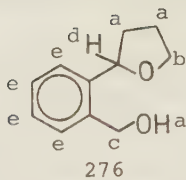
HPLC-Bedingungen: Ether/Hexan: 8/2 $t_R = 25$ Min.

IR (CDCl₃):

3420, 3060, 3020, 2980, 2945, 2880, 1450, 1420, 1200, 1180, 1100, 1050, 1020 cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
1,9	5	m	a
3,9-4,2	2	m	b
4,67	2	s	c
5,1	1	t(ad;7Hz)	d
7,3	4	m	e



Elementaranalyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ $M = 178,28 \text{ g/mol}$
 ber.: 74,13% C 7,92% H
 gef.: 74,07% C 7,83% H

5.3.14 3,5-Dichlor-2-oxo-3,5-cyclohexadienyliden

5.3.14.1 4,6-Dichlor-1,2-benzochinondiazid 289

a) 2,4-Dichlor-6-nitrophenol 287 ¹²⁵⁾

In einem 250 ml Dreihalsholben, ausgestattet mit einem KPG-Rührwerk, Gaseinleitungsrohr und Blasen-zähler, wurde eine Lösung von 13,3 g (0,1 mol) 2-Nitrophenol in 100 ml 3 molare wäßriger KOH gegeben. Man leitete unter Rühren Chlorgas in die Lösung ein, wobei nach und nach ein rötlicher Feststoff ausfiel. Die Reaktion wurde abgebrochen, als kein Chlor mehr absorbiert wurde und sich gelbe Chlordämpfe über der Lösung sammelten. Man spülte nun die Lösung gründlich mit Stickstoff, um das überschüssige Chlor zu vertreiben. Die Kristalle wurden abfiltriert, gut mit Wasser gewaschen und in 200 ml Ether gelöst. Die organische Phase wurde dreimal mit 50 ml Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abrotiert. Es blieben gelbe Dichlornitrophenolkristalle zurück.

Ausbeute: 9,5 g (45,7%)

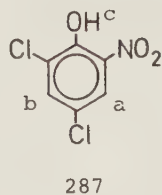
Smp. : 123°C

IR (CDCl₃):

3250, 3100, 1620, 1590, 1550, 1480, 1470, 1430, 1420, 1330, 1270, 1200, 1160, 1100, 890, 870, 840 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
7,7	1	d	ab 1,9	a
8,0	1	d	ab 1,9	b
10,85	1	s	-	c



b) 2,4-Dichlor-6-aminophenolhydrochlorid 288

In einem 250 ml Zweihalskolben, ausgestattet mit einem Rückflußkühler, gab man eine Mischung von 28 ml halbkonzentrierter HCl und 4 g Zinngrannalien. Es wurde zum Sieden erhitzt und portionsweise 2,0 g (9,6 mmol) 287 hinzugegeben. Es mußte darauf geachtet werden, daß immer metallisches Zinn im Reaktionskolben vorhanden war. Nach beendeter Zugabe ließ man noch eine Stunde unter Rückfluß reagieren, filtrierte die Lösung heiß und engte sie im Vakuum destillativ ein. Das Hydrochlorid fiel aus. Es wurde über eine Glassinternutsche abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,6 g (77,8%)

Das Hydrochlorid wurde sofort weiter umgesetzt.

c) 4,6-Dichlor-1,2-benzochinondiazid 289 126)

In einem lichtgeschützten 100 ml Kolben löste man 3,9 g Dichloraminophenolhydrochlorid in 60 ml Methanol bei 0°C und gab portionsweise innerhalb 30 Minuten 9,75 ml Isoamylnitrit hinzu. Dabei färbte sich die Lösung braun und ein roter Feststoff fiel aus. Man ließ auf Raumtemperatur erwärmen und saugte den Feststoff ab. Das Diazid wurde in 50 ml Methylenchlorid gelöst, zweimal mit 20 ml KHCO₃-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingeengt. Es blieb orangefarbenes 4,6-Dichlor-1,2-benzochinondiazid zurück.

Ausbeute: 2,4 g (70,6%)

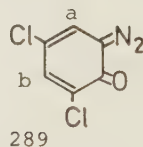
Smp. : 151°C

Lit.: 115°C (126)

IR (KBr):

3080, 2170, 1620, 1560, 1450, 1390, 1340, 1190, 1140, 905, 860, 770, 750 cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3 , 80 MHz):

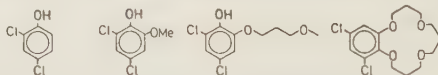
ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
7,05	1	d	ab 2,6	a
7,45	1	d	ab 2,6	b



5.3.14.2 Belichtung des 4,6-Dichlor-1,2-benzochinondiazids 289 in Oxetan/Methanol

50 mg Diazid 289 wurden in 2 ml des Lösungsmittelgemisches nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.3 eine Stunde in einem Quarzgefäß belichtet. Die Lösungen waren nach der Belichtung stark braun gefärbt. Als Standard zur Bestimmung der abs. Ausbeute wurde Trichlorphenol hinzugegeben.

In der folgenden Tabelle sind die absoluten und die relativen Ausbeuten (in %) bei verschiedenen Lösungsmittelgemischen angegeben.



n(Ox.) / n(MeOH)	abs. Ausb.	<u>290</u>	<u>291</u>	<u>292</u>	<u>293</u>
Ox.pur	4,3*	80,7	-	-	19,3
3,1	15,1	50,1	26,3	23,6	Spur
0,93	18,8	45,9	30,7	23,4	Spur
0,31	22,5	42,0	44,5	13,5	-
MeOH pur	29,2	47,8	52,2	-	-

* Die abs. und relativen Ausbeuten stammen aus 5.3.14.3 a)

AGC-Bedingungen:

- a) Säule: OV 1 Länge: 31 m Temp.: 200°C
 b) Säule: OV 17 Länge: 10 m Temp.: 230°C

Retentionzeiten in Minuten:

Bedingungen	<u>290</u>	<u>291</u>	<u>292</u>	<u>293</u>
a)	4,1	6,0	13,1	-
b)	-	1,4	2,3	10,0

5.3.14.3 Darstellung der Vergleichssubstanzen

a) Ether 293

500 mg Diazid 289 wurden portionsweise (100 mg Diazid in 5 ml Oxetan) nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.3 belichtet, mit einer kurzen Kieselsäule vorgereinigt und durch HPLC getrennt.

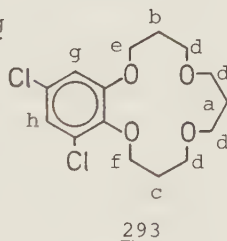
HPLC-Bedingungen: Hexan/Ether: 1/1 t_R = 18 Min.

IR (CDCl₃):

2980, 2940, 2900, 2830, 1600, 1590, 1490, 1470, 1420, 1390, 1360, 1270, 1130, 1070, 1020, 850, 820 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
1,78	2	quin	ad 5,7	a
2,0	2	quin	bd;be 5,7	b
2,05	2	quin	cd;cf 5,7	c
3,6	8	m	-	d
4,07	2	t	be 5,7	e
4,18	2	t	cf 5,7	f
6,78	1	d	gh 2,3	g
6,96	1	d	gh 2,3	h



Es wurden 7,5 mg 293 und 15 mg 2,4-Dichlorphenol 290 abgetrennt. Dies entsprach einer Ausbeute von 4,3%.

b) 2,4-Dichlorphenol 290 und 2-Methoxy-4,6-dichlorphenol 291

400 mg des Diazid 289 wurden in 50 ml Methanol 3 Stunden be-
lichtet, eingengt und über eine kurze Kieselgelsäule vorgè-
reinigt. Die Verbindungen wurden durch HPLC abgetrennt.

HPLC-Bedingungen: Hexan/Ether: 1/1 290 $t_R = 13,5$ Min.

291 $t_R = 15,5$ Min.

Spektroskopische Daten

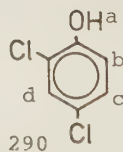
2,4-Dichlorphenol 290 ¹⁵⁷⁾

IR (CDCl₃):

3570, 2980, 2940, 2880, 1590, 1470, 1340, 1285, 1195, 1060,
860, 820 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
5,48	1	s	-	a
6,92	1	d	bc 8,5	b
7,15	1	dd	bc;cd 8,5/2,2	c
7,32	1	d	cd 2,2	d



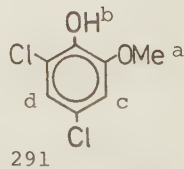
2-Methoxy-4,6-dichlorphenol 291 ¹⁵⁸⁾

IR (CDCl₃):

3550, 3040, 3000, 2980, 2900, 2880, 1620, 1500, 1460, 1420,
1360, 1290, 1240, 1200, 1180, 1100, 1060, 850 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
3,9	3	s	-	a
5,75	1	s	-	b
6,75	1	d	cd 2,5	c
6,95	1	d	cd 2,5	d



c) Trimethylenglykol-(2-hydroxy-3,5-dichlorphenyl)-methylether 292

500 mg Diazid wurden in 10 ml Oxetan/Methanol (1/1) 3 Stunden belichtet, über eine kurze Kieselgelsäule vorgereinigt und durch HPLC getrennt.

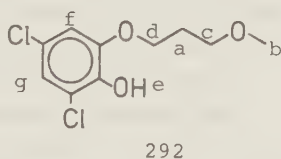
HPLC-Bedingungen: Hexan/Ether: 1/1 $t_R = 19$ Min.

IR ($CDCl_3$):

3700, 3550, 2990, 2950, 2900, 1610, 1500, 1430, 1400, 1370, 1290, 1270, 1240, 1200, 1180, 110, 1050, 1020, 850, 820 cm^{-1} .

1H -NMR ($CDCl_3$, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
2,04	2	quin	ac;ad 5,9	a
3,4	3	s	-	b
3,6	2	t	ac 5,9	c
4,14	2	t	ad 5,9	d
6,74	1	br.s	-	e
6,82	1	d	fg 2,3	f
6,98	1	d	fg 2,3	g



5.3.15 2,3,4,5-Tetrachlor-2-oxo-3,5-cyclohexadienyliden

5.3.15.1 Tetrachlor-benzochinon-1,2-diazid 312

a) O-Acetanisidid 309 142)

Zu 185 g (1,5 mol) o-Anisidin wurden 77,3 g (0,75 mmol) Essigsäureanhydrid gegeben und das Gemisch 2 Stunden auf 90°C erhitzt. Essigsäure und nicht umgesetztes o-Anisidin wurden im Vakuum abdestilliert. Den Rückstand goß man in eine große Kristallisierschale, wobei er fest wurde. Die Kristalle wurden in 200 ml Chloroform gelöst und durch Zugabe von 800 ml Pentan

wieder ausgefällt. Man saugte den Feststoff ab und trocknete diesen im Exsikkator.

Ausbeute: 132 g (55%)

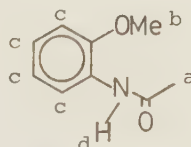
Smp. : 83°C

IR (KBr):

3280, 3200, 3150, 3100, 3080, 3020, 2990, 2960, 2920, 2860, 1665, 1600, 1550, 1500, 1470, 1450, 1380, 1330, 1300, 1280, 1270, 1230, 1190, 1130, 1040, 970, 940, 870, 850, 795, 760 cm^{-1} .

^1H -NMR (CDCl_3 , 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
2,2	3	s	a
3,86	3	s	b
6,85 7,1	4	m	c
7,75	1	br.s	d



309

b) Tetrachlor-o-acetanisidid 310 142)

Man löste 60 g (0,36 mol) o-Acetanisidid in 210 ml Essigsäure in einem 500 ml Dreihalskolben, der mit einem KPG-Rührer und Gaseinleitung ausgestattet war. Nun wurde solange Chlor eingeleitet, bis sich kein Gas mehr löste und sich gelbe Chlorgasdämpfe über der Lösung sammelten. (Bei dieser Chlorierung war es wichtig, daß ein großer Überschuß Essigsäure verwendet wurde, da sonst die Chlorierung ausblieb.) Während der Chlorierung erwärmte sich das Reaktionsgemisch und die Farbe wechselte von dunkelrot nach gelb-braun. Nach beendeter Reaktion spülte man die Lösung gut mit Stickstoff, um die Chlorgase aus dem Reaktionskolben zu vertreiben, wobei die Tetrachlorverbindung auszufallen begann. Man engte nun auf ungefähr 80 ml Gesamtvolumen ein, saugte den Feststoff ab und kristallisierte aus Methanol um.

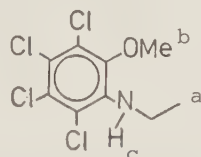
Ausbeute: 78 g (71%)

Smp. : 225°C

IR (CDCl₃):

3220, 3200, 3080, 3020, 2950, 1670, 1570, 1520, 1460, 1420, 1380, 1290, 1270, 1220, 1035, 990, 920, 830, 780, 760, 670 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):



ppm	Integral	Form	Zuordnung
2,2	3	s	a
3,85	3	s	b
6,9	1	br.s	c

310

c) 3,4,5,6-Tetrachlor-2-aminophenol 311 ¹⁴²⁾

10 g (33 mmol) Tetrachlor-o-acetanisidid wurden in 160 ml gesättigter ethanolischer KOH 40 Stunden auf 100°C erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde mit Wasser auf 400 ml verdünnt und dreimal mit 100 ml Ether ausgeschüttelt, um das Phenolat vom Unverseiften zu trennen. Die wäßrige alkalische Phase neutralisierte man nun vorsichtig unter Eiskühlung mit 3 n HCl. Das ausgefallende Aminophenol wurde über eine Glasfritte (G3) abgesaugt. Der Feststoff wurde in 100 ml Ether gelöst, dreimal mit 30 ml Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abrotieren des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Feststoff aus Methanol bei -20°C umkristallisiert und fiel als gelbe Nadeln aus.

Ausbeute: 3,8 g (46,8%)

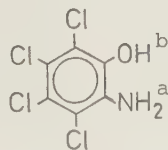
Smp. : 193°C (Zersetzung)

Lit.: 190°C ¹⁴²⁾

IR (KBr):

3520, 3440, 3350, 1610, 1570, 1470, 1400, 1330, 1300, 1210, 1140, 1000, 820, 750 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):



ppm	Integral	Form	Zuordnung
4,0	2	br.s	a
5,6	1	br.s	b

311

d) Tetrachlor-benzochinon-1,2-diazid 312 ¹⁴³⁾

I) Nitrosylschwefelsäure:

Man gab portionsweise 0,6 g pulverisiertes NaNO_2 bei 0°C in 8 ml konz. H_2SO_4 und rührte, bis sich alles gelöst hatte (ca. 1 Stunde).

II) Nitrosierung:

2 g Tetrachloraminophenol 311 wurden in 8 ml konz. H_2SO_4 bei 0°C gelöst und tropfenweise mit der Nitrosylschwefelsäure versetzt. Man ließ noch 2 Stunden bei 0°C rühren und goß das Reaktionsgemisch auf 100 g Eiswasser. Das ausgefallende Diazid wurde mit einer Glasfritte abgesaugt, in 150 ml Methylenchlorid gelöst und dreimal mit 20 ml Wasser gewaschen. Die über MgSO_4 getrocknete organische Phase wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Ein oranger Feststoff blieb zurück, der aus Methanol umkristallisiert werden konnte.

Ausbeute: 1,7 g (81,4%)

Smp. : 122°C (Zersetzung) Lit.: 123°C ¹⁴³⁾

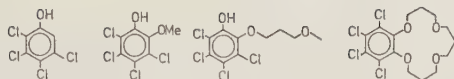
IR (KBr):

2200, 1620, 1550, 1470, 1410, 1310, 1300, 1250, 1200, 1150, 1010, 810, 790, 750 cm^{-1} .

5.3.15.2 Belichtungen des Tetrachlor-benzochinon-1,2-diazids 312 in Oxetan/Methanol

Ca. 50 mg Diazid 312 wurden nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.3 in 2 ml des Lösungsmittels gelöst und in einem Quarzringgefäß eine Stunde belichtet. Als Standard wurde Trichlorphenol zugesetzt.

In der folgenden Tabelle sind die absoluten und relativen Ausbeuten (in %) der Belichtungen in verschiedenen Lösungsmittelgemischen angegeben.



n(Ox.) / n(MeOH)	abs. Ausb.	<u>314</u>	<u>315</u>	<u>313</u>	<u>316</u>
Ox.pur*	26,6	37,6	-	-	62,4
6,2	29,0	58,8	14,1	13,4	13,7
3,1	35,1	51,3	18,7	18,3	11,7
0,93	39,0	46,1	31,7	22,2	Spur
0,31	49,5	46,5	42,5	11,0	-
MeOH pur	61,4	44,1	55,9	-	-

* stimmt mit der isolierten Ausbeute von 5.3.15.3 überein.

AGC-Bedingungen:

- a) Säule: OV 1 Länge: 31 m Temp.: 200°C
 b) Säule: OV 17 Länge: 10 m Temp.: 230°C

Retentionszeiten in Minuten

Bedingungen	<u>314</u>	<u>315</u>	<u>313</u>	<u>316</u>
a)	8,1	13,0	39,1	-
b)	1,6	2,2	4,8	20,0

5.3.15.3 Darstellung der Vergleichssubstanzen

a) Ether 316

Es wurden portionsweise 1 g Diazid 312 (300 mg in 6 ml Oxetan) belichtet, mit einer kurzen Kieselgelsäule vorgereinigt und durch HPLC getrennt.

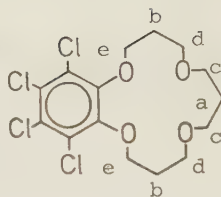
HPLC-Bedingungen: Hexan/Ether: 2/1 $t_R = 17$ Min.

IR (KBr): (Smp.: 120°C)

2980, 2960, 2880, 2820, 1500, 1470, 1430, 1370, 1360, 1300, 1270, 1250, 1210, 1140, 1070, 1030, 1000, 930, 830, 800, 780, 760 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
1,5	2	quin	ac 5,5	a
2,05	4	quin	bd;be 5,5	b
3,65	4	t	ac 5,5	c
3,72	4	dd	5,5/4,5	d
4,15	4	t	be 5,5	e



316

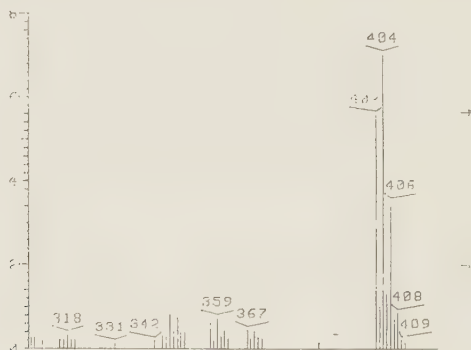
Elementaranalyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{O}_4$ $M = 404,12 \text{ g/mol}$

ber.: 44,58% C 4,49% H

gef.: 44,53% C 4,53% H

Die Massenspektrometrie bestätigte die Molmasse von 404 g/mol.

MS-Spektrum:



Es wurden bei dieser Trennung 250 mg 316 (abs.Ausb. 16%) und 95 mg Tetrachlorphenol 314 (abs.Ausb. 10,6%) isoliert. Dies entspricht einer relativen Ausbeute von 60,1%/39,9% zugunsten von 316.

b) 2,3,4,5-Tetrachlorphenol 314 und 3,4,5,6-Tetrachlor-2-methoxyphenol 315

300 mg Diazid 312 wurden in 30 ml Methanol 1,5 Stunden belichtet, wie gewohnt aufgearbeitet und mittels HPLC getrennt.

HPLC-Bedingungen: Hexan/Ether: 2/1 314 $t_R = 15$ Min.
315 $t_R = 16,5$ Min.

Spektroskopische Daten

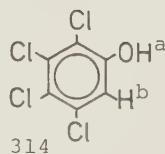
Tetrachlorphenol 314 142)

IR (CDCl₃): (Smp.: 115°C)

3520, 1600, 1550, 1430, 1400, 1290, 1210, 1270, 1260, 1100,
 1000, 860, 850 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
5,7	1	br.s	a
7,18	1	s	b



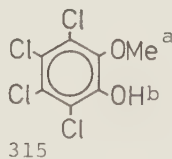
Methoxytetrachlorphenol 315 127)

IR (CDCl₃): (Smp.: 121°C)

3520, 2960, 1600, 1550, 1460, 1430, 1400, 1310, 1230, 1210,
 1040, 1190, 800 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
4,0	3	s	a
6,03	1	br.s	b



c) Trimethylenglykol-(2-hydroxy-3,4,5,6-tetrachlorphenyl)-
 methylether 313.

300 mg Diazid 312 wurden nach der allgemeinen Vorschrift 5.2.3
 in 4 ml 3-Methoxy-1-propanol 2 Stunden belichtet. Danach
 rotierte man das Lösungsmittel bei 60°C im Vakuum ab und
 trennte durch HPLC.

HPLC-Bedingungen: Hexan/Ether: 2/1 $t_R = 19$ Min.

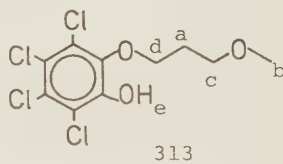
IR (CDCl₃):

3700, 3500, 3150, 2980, 2950, 2905, 2960, 1610, 1550, 1450, 1420, 1390, 1370, 1325, 1290, 1270, 1240, 1230, 1200, 1100, 1070, 1040, 1020, 980, 830 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

ppm	Integral	Form	Kopplung(Hz)	Zuordnung
-----	----------	------	--------------	-----------

2,05	2	quin	ac;ad 5,4	a
3,55	3	s	-	b
3,78	2	t	ac 5,4	c
4,2	2	t	ad 5,4	d
9,3	1	br.s	-	e



Elementaranalyse: C₁₀H₁₀Cl₄O₃ M = 320,0 g/mol

ber.: 37,53% C 3,15% H

gef.: 37,35% C 3,08% H

- 1) W. Kirmse, Carbene Chemistry, Academic Press, New York (1971)
- 2) W. Kirmse, Carbene, Carbenoide, Carbenanaloge, Verlag Weinheim (1969)
- 3) M. Jones u. R. A. Moss, Carbenes, Wiley, New York (1973)
- 4) D. Bethell, R. D. Howard, J. Chem. Soc. (B), 745 (1965)
D. Bethell, A. R. Newall, G. Stevens, J. Chem. Soc. (B), 749 (1969)
- 5) W. Ando, T. Migata, J. Org. Chem. 42, 3365 (1977)
- 6) W. Ando, J. Amer. Soc. 94, 3870 (1972)
- 7) M. D. Doyle, J. H. Griffin, J. Org. Chem. 49, 1917 (1984)
- 8) W. Ando, T. Yagihara, T. Migata, J. Org. Chem. 36, 1732 (1971)
- 9) W. Kirmse, M. Kapps, Chem. Ber. 101, 994 (1968)
- 10) W. Ando, I. Imai, J. Org. Chem. 37, 3596 (1972)
- 11) H. Meerwein, H. Rathjen, H. Werner, Chem. Ber. 75, 1610 (1942)
- 12) R. Huisgen, Angew. Chem. 67, 439 (1955)
- 13) V. Franzen u. L. Fikentscher, Annalen 617, 1 (1958)
- 14) G. A. Olah u. H. Doggweiler, J. Amer. Chem. 49 2116 (1984)
- 15) K. Friedrich, U. Jansen, W. Kirmse, Tetrahedron Lett. 26, 193 (1983)
- 16) H. Iwamura, Y. Imahashi, Tetrahedron Lett. 17, 1401 (1975)
- 17) H. Iwamura, Y. Imahashi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 49, 1690 (1976)
- 18) H. Nazaki, H. Takaya u. R. Noyori, Tetrahedron Lett. 22, 3393 (1966)
- 19) W. Ando, T. Migata, Tetrahedron Lett. 24, 1983 (1969)
- 20) M. S. Newman u. A. Kutner, J. Amer. Chem. Soc. 73, 4199 (1951)
- 21) P. J. Stang, M. S. Newman, D. Fox und P. Haak
J. Amer. Chem. Soc. 96, 4562 (1974)
- 22) D. E. Loycock, R. J. Wain u. R. H. Wightman,
Can. J. Chem. 55, 23 (1977)
- 23) A. T. Battini u. B. R. Anderson, Tetrahedron Lett. 29, 1975 (1973)

- 24) U. Jansen, Dissertation Bochum, 111 (1983)
- 25) R. Leigemann, Diplomarbeit Bochum, (1985) S. 67
- 26) R. Leigemann, Diplomarbeit Bochum, (1985)
- 27) M. S. Newman u. D. Beard, J. Amer. Chem. 92, 4309 (1970)
- 28) M. S. Newman u. Volee, J. Org. Chem. 38, 2435 (1973)
- 29) M. S. Newman u. O. M. Okorodudu,
J. Amer. Chem. Soc. 90, 4189 (1968)
- 30) M. S. Newman u. O. M. Okorodudu,
J. Org. Chem. 34 1220 (1969)
M.S. Newman u. T. B. Patrik, J. Amer. Chem. Soc. 91,
6461 (1969)
- 31) O. Schnurr, Dissertation Bochum, 34 (1977)
- 32) W. Kirmse, O. Schnurr, H. Jendrella, Chem. Ber. 112,
2120 (1979)
- 33) J. C. Gilbert, U. Weerasooriya u. D. Giamalva,
Tetrahedron Lett. 48, 4619 (1979)
- 34) D. Seebach u. E. J. Corey, J. Org. Chem. 40, 231 (1975)
- 35) D. Fox, Bjork u. Stang, J. Org. Chem. 48, 3994 (1983)
- 36) G. W. Cannon, A. Soutilli u. L. Scheinon,
J. Amer. Chem. Soc. 81, 1660 (1959)
- 37) M. Julia, S. Julia, J. Amandric du Chaffaut,
Bull. Chem. Soc. Fr., 1735 (1960)
- 38) E. Wada u. M. Okawara, J. Org. Chem. 44, 2952 (1979)
- 39) Organikum, Deutscher Verlag der Wissenschaften,
Berlin 488 (1977)
- 40) P. J. Stang u. J. R. Madson, J. Org. Chem. 42, 1802 (1977)
- 41) K. Agopian u. D. Brown, Tetrahedron 34, 2931 (1969)
- 42) K. Friedrich, Dissertation Bochum, 35 (1983)
- 43) T. B. Patrik, E. C. Haynie u. W. Probst,
J. Org. Chem. Soc. 37, 1553 (1972)
- 44) P. J. Stang u. M.G. Mangum, J. Amer. Chem. Soc.
97, 6478 (1975)
- 45) M. James, J. Amer. Chem. Soc. 73, 3704 (1951)
- 46) E. L. Alred, S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc.
89, 4012 (1967)
- 47) W. Ollis, M. Rey u. I. Sutherland, J. Chem. Soc. Chem.
Com., 543 und 545, (1975)
- 48) Hartwig Perst "Oxonium Ions in Organic Chemistry",
Verlag Chemie Academic Press, (1971) S. 61

- 49) C. Anderson u. M. J. Roedel, J. Amer. Chem. Soc. 67, 955 (1945)
- 50) M. Puza u. D. Doetschman, Synthesis, 481 (1971)
- 51) J. Stille J. Amer. Chem. Soc. 85, 1318 (1963)
- 52) T. Kunitake, J. Amer. Chem. Soc. 85, 761 (1963)
- 53) O. Süß u. K. Möller, Annalen 598, 123 (1956)
- 54) J. Besse u. W. Schwarz, Helvetica Chimica Acta 64, 504 (1981)
- 55) M. Dewar, J. Chem. Soc. 1, 4265 (1958)
- 56) M. L. Kaplan u. H. D. Roth, J. Chem. Soc. Com., 971 (1972)
- 57) B. Miller, Acc. Chem. Res. 8, 245 (1975)
- 58) F. G. Bordwell, J. Amer. Chem. Soc. 28, 1347 (1963)
- 59) F. G. Bordwell, J. Amer. Chem. Soc. 28, 2544 (1963)
- 60) M. Jones, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7462 (1969)
- 61) V. P. Vitullo, J. Amer. Chem. Soc. 100, 1205 (1978)
- 62) V. P. Vitullo, J. Org. Chem. 35, 3976 (1970)
- 63) Doering u. L. H. Knox, J. Org. Chem. 24, 136 (1959)
- 64) W. Ando, Y. Saihi u. T. Migata, Tetrahedron Lett. 29, 3511 (1973)
- 65) W. Sanders, Angew. Chem. 98, 255 (1986)
- 66) W. Sanders, Angew. Chem. 97, 965 (1985)
- 67) W. Kirmse, L. Horner u. H. Hoffmann, Annalen 614, 19 (1958)
- 68) C. Schmitz, Dissertation Bochum (1986)
- 69) E. Ritzer, Dissertation Bochum, (1985) S. 93
- 70) J. A. Pincok, R. Marchut u. D. R. Arnold
J. Amer. Chem. Soc. 95, 7536 (1973)
- 71) W. Spalek, Dissertation Bochum (1981)
- 72) N. C. Mathur, Tetrahedron 41, 1509 (1985)
- 73) H. Dannensberg u. H. Gross, Tetrahedron 21, 1611 (1965)
- 74) W. Kirmse, Angew. Chem., 276 (1976)
- 75) D. Y. Curtin, J. Amer. Chem. Soc. 74, 4052 (1952)
- 76) W. Kirmse u. Pan Van Chiem, Tetrahedron Lett. 26, 197 (1985)
- 77) L. de Buyk u. R. Verke, Bull. Chem. Soc. Belg. 91, 797 (1982)
- 78) L. de Buyk u. N. de Kim, Bull. Chem. Soc. Belg. 92, 241 (1983)
- 79) A. Jonczyk, Synth. Communication 8, 569 (1978)

- 80) Herrn Dr. Hömberger danke ich für die Überlassung dieser Vergleichssubstanz
- 81) G. L. Closs u. J. J. Coyle, J. Amer. Chem. Soc. 87, 4270 (1965)
- 82) W. Kirmse, Annalen 666, 9 (1963)
- 83) W. Kirmse, K. Loosen u. H. D. Sluma, J. Amer. Chem. Soc. 103, 5935 (1981)
- 84) S. Murahashi u. I. Montani, Tetrahedron 23, 3631 (1967)
- 85) C. Siebert, Annalen 341, 15 (1905)
- 86) M. Schlosser u. G. Heinz, Chem. Ber. 103, 3543 (1970)
- 87) M. Doyle u. J. Griffin, Organometallics 3, 53 (1984)
- 88) G. L. Closs u. R. A. Moss, J. Amer. Chem. Soc. 86, 4042 (1964)
- 89) H. Staudinger u. O. Kupfer, Chem. Ber. 44, 2206 (1911)
- 90) A. Schönberg, J. Chem. Soc., 1368 (1951)
- 91) H. Tomioka, H. Nakamura und Y. Izawa. J. Chem. Soc. Chem. Com., 1070 (1983)
- 92) J. J. Zupancic, Tetrahedron 41, 1471 (1985)
- 93) M. Regitz, Chem. Ber. 99, 3128 (1966)
- 94) W. Ando u. T. Migata, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 1951 (1975)
- 95) O. P. Strausz, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1660 (1968)
- 96) W. Ando, Accounts Chemical Research 10, 179 (1977)
- 97) E. P. Kohler u. M. Cadwell, Org. Synth. C.V.I, 78
- 98) H. A. Staab, H. A. Kumeier, Chem. Ber. 101, 2706, (1968)
- 99) H. E. Zimmermann u. P. Baechstrom, J. Chem. Soc. 96, 1459 (1974)
- 100) M. Shemyakin, Tetrahedron 27, 2819 (1971)
T. Hase, Acta Chem. Scand. 23, 2409 (1969)
- 101) E. Ritzler, Dissertation Bochum, (1985) S. 214-226
- 102) H. Dürr, Chem. Ber. 103, 369 (1970)
- 103) R. Grandi, I. M. Pagnoni u. R. Trave, J. Chem. Research, 246 (1979)
- 104) R. Grandi u. W. Messerotti, J. Org. Chem. 42, 1352 (1977)
- 105) A. Dornow u. W. Bartsch, Annalen 602, 23 (1957)
- 106) A. Ledwith u. D. Parry, J. Chem. Soc. (B), 41 (1967)
- 107) C. D. DeBoer, J. Org. Chem. 95, 861 (1973)
- 108) C. D. DeBoer u. R. Breslow, Tetrahedron Lett. 11, 1033 (1967)

- 109) X. Creary u. C. Geiger,
J. Amer. Chem. Soc. 105, 7128 (1983)
- 110) G. H. Sayed, J. Prakt. Chem. 322, 716-722 (1980)
- 111) O. L. Chapman und C. J. Albet, J. Org. Chem. 52, 1218 (1987)
- 112) R. V. Hoffman u. H. Shechter, J. Chem. Soc. 100, 7926 (1978)
- 113) G. Maas u. Ch. Hummel, Chem. Ber. 113, 3679 (1980)
- 114) A. Wolff, Annalen 394, 101 (1912)
- 115) A. Zysman u. G. Dana, Bull. Chem. Soc. Fr. 3, 1023 (1967)
- 116) G. Dana u. J. Girault, Bull. Chem. Soc. Fr. 4, 1654 (1972)
- 117) R. V. Hoffman u. H. Shechter, J. Amer. Chem. Soc.
100, 7934 (1978)
- 118) R. V. Hoffman u. H. Shechter, J. Org. Chem. 39, 2940 (1974)
- 119) R. V. Hoffman u. H. Shechter, J. Amer. Chem. Soc.
93, 5940 (1971)
- 120) Chemical Abstracts 40, 7185 (1945)
- 121) M. Marquis, Bull. Chem. Soc. Fr. 3, 33 (1900)
- 122) "Wheland Resonance in Organic Chemistry"
- 123) W. Kirmse, K. Kund, E. Ritzer, J. Amer. Chem. Soc.
108, 6045 (1986)
- 124) Ich danke Herrn K. Kund für die Überlassung
dieser Vergleichssubstanzen
- 125) P. Tarugi, Gazzetta Chimica Italia 30, 491
- 126) G. A. Kraus, J. O. Nagy u. J. Delano,
Tetrahedron 41, 2337 (1985)
- 127) R. Huisgen u. G. Binsch, Chem. Ber. 97, 2868 (1964)
- 128) R. Huisgen u. G. Binsch, Chem. Ber. 97, 2628 (1964)
- 129) R. Huisgen u. G. Binsch, Chem. Ber. 97, 2884 (1964)
- 130) G. Binsch u. R. Huisgen, Chem. Ber. 97, 2892 (1964)
- 131) R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 636 (1963)
- 132) W. Kirmse u. U. Jansen, Chem. Ber. 118, 2607 (1985)
- 133) J. F. Mc Garrity u. U. T. Smyth
J. Amer. Chem. Soc. 102, 7303 (1980)
- 134) E. Van Duzee u. H. Adkins, J. Amer. Chem. Soc.
57, 147 (1935)
- 135) A. Goosen, J. Chem. Soc. Perk. Trans. 1, 652 (1978)
- 136) Sadtler NMR-Spektrum, NMR: 3154
- 137) T. Brown, Chem. Ber. 43, 2958 (1910)
- 138) H. Ley u. F. Rinke, Chem. Ber. 56, 776 (1923)
- 139) Sadtler MNR-Spektrum, NMR: 16290

- 140) G. Belot, *Elektrochimica Acta* 29, 631 (1984)
- 141) H. Staudinger und O. Kupfer, *Chem. Ber.* 44, 2206 (1911)
- 142) H. Lakra u. F. B. Dains, *Chem. Zentralblatt* II, 1403 (1929)
- 143) R. Huisgen, *Annalen* 623, 61 (1959)
- 144) M. T. Bogert, *J. Amer. Chem. Soc.* 46, 763 (1924)
C. R. Noller, *Org. Synthesis Coll.* 3, 835 (1955)
- 145) M. Jones u. Jr. A. Kulczyki, *Tetrahedron Lett.*,
183 (1967)
- 146) P. J. Stang u. T. E. Deuber
Tetrahedron Lett. 6, 563 (1977)
- 147) J. Penncock, *Biosynth. Isoprenoid. Compd.* 2, 191 (1983)
- 148) Ng, Soon (Dep. Chem. Univ. Malaya)
Org. Magn. Reson. 21, 50 (1983)
- 149) E. Wenkert, *Org. Magn. Reson.* 7, 51 (1975)
- 150) L. Benati, *J. Chem. Soc. Perk. Trans.* 1, 1544 (1981)
- 151) R. C. Cookson u. S. R. Wallis
J. Chem. Soc. B, 1245 (1966)
- 152) Y. Yukion u. J. Oda
Tetrahedron Lett. 26, 2411 (1979)
- 153) L. Wissel u. T. B. Tollens
Annalen 272, 297 (1893)
- 155) Tse-Lok Ho, *Synth. Communication* 13, 207 (1983)
- 156) A. Settri, *Tetrahedron* 41, 5141 (1985)
- 157) Th. Chandelan, *Chem. Ber.* 16, 1751 (1883)
- 158) E. Kolehmainen u. J. Knuntinen
Org. Magn. Reson. 21, 388 (1983)

Herrn Dr. R. Siegfried danke ich für die wertvolle Hilfe bei HPLC-Trennungen

Herrn Dr. F. Scheidt und Herrn H. Raskopf danke ich für die Unterstützung bei gaschromatographischen Problemen

Herrn Dr. W. Dietrich und seinen Mitarbeitern danke ich für die Aufnahme von zahlreichen NMR-Spektren

Frau G. Diehr danke ich für die unermüdliche Reinigung von Laborgeräten

LEBENS LAUF

Name: Rudolf Lelgemann

Geboren: am 10.09.1958 in Hattingen

Eltern: Wilhelm und Henriette Lelgemann, geb. Hüsgen

Familienstand: ledig

Schul Ausbildung: April 1965 bis Juni 1968
Kath. Buschschule in Essen 17

Juli 1968 bis Juni 1969
Hauptschule in Essen 17

Juli 1969 bis Juni 1975
Franz-Dinnendahl-Realschule in Essen-Steele
Abschluß: Mittlere Reife

Juli 1975 bis Juni 1978
Städtisches-Aufbaugymnasium in Essen-Steele
Abschluß: Abitur

Bundeswehrzeit: Juli 1978 bis September 1979

Studium: Beginn des Chemiestudiums im Oktober 1979
an der Ruhr-Universität Bochum
Vordiplom: 8. April 1982
Diplom : 15. Juli 1985

wissenschaftl. Hilfskraft seit Oktober 1985
wissenschaftl. Mitarbeiter seit April 1987

